AUSFÜHRLICHES

HANDBUCH

DER

PHOTOGRAPHIE

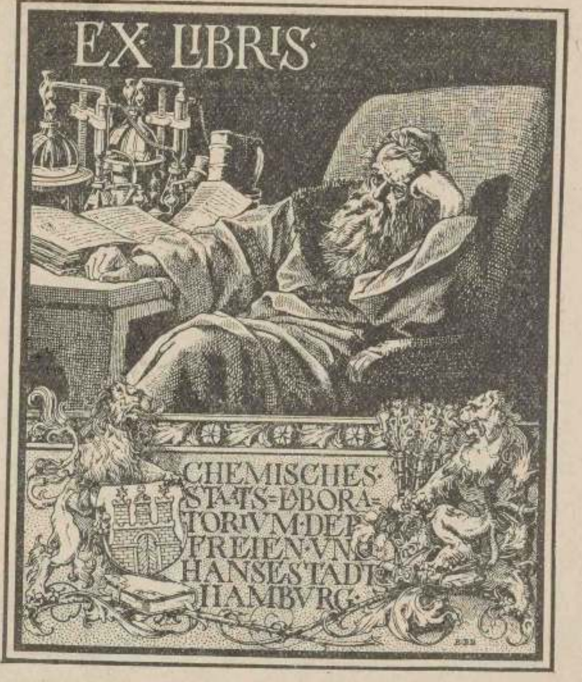
VON

Dr. J. M. EDER

Inch
mm
C1 B1 A1 C2 B2 A2 B5 A5 20 18 17 16 11
Patch Reference numbers on UTT
10 09 03 02 01 C7 B7 A7 C8 B8 A8 C9 B9
the scale towards document
Image Engineering Scan Reference Chart TE263 Serial No. 200

Bibliothek des Chemischen
Staats-Laboratoriums in Hamburg.

Abt. F No. 10a
L f11/10



[illegible]

Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Hofrath Dr. **Josef Maria Eder.**

Mit etwa 2000 Holzschnitten und 19 Tafeln.

Neuntes Heft.
(Dritten Bandes erstes Heft.)

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1902.

Die

Grundlage der Photographie

mit

Gelatine-Emulsionen.

Von

Hofrath Dr. **Josef Maria Eder,**
Director der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, k. k. Professor an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

L f 1/10

Mit 30 Abbildungen.

CHEMISCHES STAATS-LABORATORIUM IN HAMBURG

Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1902.

Alle Rechte vorbehalten.

Inhalt des neunten Heftes.

Die wissenschaftliche Grundlage der Photographie mit Gelatine-Emulsionen.

Erstes Capitel. Seite

Geschichte 3

Zweites Capitel.

Die Eigenschaften und Zusammensetzung der Silber- und Haloidverbindungen und des Ammoniaks 8

Wechselseitige Zersetzung von Halogenen und deren Salzen. S. 8. — Eigenschaften der wichtigsten Silberverbindungen. S. 9. — Eigenschaften der wichtigsten löslichen Brom-, Chlor- und Fluorsalze. S. 19. — Das Ammoniak. S. 21.

Drittes Capitel.

Entstehung von Bromsilber-, Jodsilber- und Chlorsilber-Emulsion. — Unreife Emulsionen 22

Darstellung, Eigenschaften und Verwendung der feinkörnigen, wenig empfindlichen („unreifen") Bromsilber-Gelatine. S. 25. — Ueber die Bildung und das Verhalten der verschiedenen Modificationen des Bromsilbers in reifer photographischer Emulsion. S. 28. — Bildung von Jodsilber-Gelatine-Emulsion. S. 29. — Bildung von Chlorsilber-Gelatine-Emulsion. S. 30.

Viertes Capitel.

Die Eigenschaften und Wahl der Gelatine-Sorten 31

Einfluss und Wahl der Sorte der Gelatine für die Herstellung von Emulsionen. S. 31. — Reinigung und Vorbereitung der Gelatine durch Waschen mit Wasser und anderen Substanzen. S. 34. — Veränderungen der Gelatine in der Emulsion. S. 35. — Fäulnisswidrige Mittel. S. 37. — Einfluss von Zersetzungsproducten der Gelatine auf die Eigenschaften der Emulsion. S. 39. — Verhalten von Gelatine gegen Wasser. — Diffusion von Flüssigkeiten. S. 40. — Verhalten der Gelatine gegen Gerbemittel. S. 44.

Fünftes Capitel.

Ueber die Mischungsverhältnisse bei der Darstellung von Gelatine-Emulsion 49

Verhältniss von löslichem Bromsalz etc. zum Silbernitrat. S. 49. — Mischungsverhältnisse bei Bromsilber-Gelatine mit überschüssigem Alkalibromid. S. 49.

Seite

— Versuche mit überschüssigem Silbernitrat und anderen Silberoxydsalzen in der Bromsilber-Emulsion. S. 50.

Sechstes Capitel.

Ueber das Reifen der Bromsilber-Gelatine 53

Reifen in der Kälte. S. 54. — Einfluss des Erstarrens der Bromsilber-Gelatine auf das Reifen. (Zweimaliges Schmelzen.) S. 55. — Das Reifen der Emulsion durch Digeriren in der Wärme. S. 56. — Einfluss der Concentration der Flüssigkeiten auf die Empfindlichkeit der Emulsion. S. 58. — Einfluss der Wärme auf trockene Bromsilber-Gelatine. S. 60. — Einfluss von Ammoniak und anderen Alkalien auf das Reifen der Bromsilber-Gelatine. S. 60. — Vorkommen von Bromsilber in verschiedenen Reifestadien in derselben Emulsion. S. 64. — Zusammenhang der Farbe von Bromsilber-Gelatine im auffallenden und durchfallenden Lichte mit ihrer Empfindlichkeit. S. 65.

Siebentes Capitel.

Allgemeine Eigenschaften der Bromsilber-Gelatine. — Directe Färbung durch blosse Lichtwirkung. — Verhalten gegen Licht, Wärme, Druck, Elektricität etc. unter Mitwirkung von Entwicklersubstanzen 67

Färbung von Bromsilber durch blosse Lichtwirkung (ohne Hervorrufung). S. 67. — Verhalten des Bromsilbers gegen Licht und andere Formen der Energie unter dem Einflusse von Entwicklern. S. 68. — Hervorrufung des latenten Lichtbildes. S. 70. — Lange Dauer des unsichtbaren (latenten) Lichteindruckes auf Bromsilber-Gelatineplatten vor der Hervorrufung. S. 70. — Ueber die Natur des entwicklungsfähigen (latenten) Lichtbildes auf Bromsilber. S. 71. — Wirkung von Gelatine in der Bromsilber-Emulsion. S. 72. — Absorption des Lichtes in Bromsilber-Gelatineschichten. S. 79. — Einfluss mechanischen Druckes auf Bromsilber. S. 80. — Einfluss der Temperatur auf das latente Lichtbild und auf den Entwicklungsprocess. S. 81. — Wirkung von Vorbelichtung und beginnender Zersetzung des Bromsilbers auf seine Empfindlichkeit. S. 84.

Achtes Capitel.

Chemische Zersetzung des Bromsilbers, welche zur Gesammtschwärzung im Entwickler führt. — Schleierbildung. — Einwirkung von Dämpfen und Gasen auf Trockenplatten 86

Entstehung des chemischen Schleiers bei der Herstellung der Emulsion. S. 87. — Substanzen, welche den chemischen Schleier der Bromsilber-Gelatine zerstören. S. 90. — Wirkung von Dämpfen, Gasen, Evaporationen von Metallen und anderen festen Körpern auf Bromsilberplatten. S. 90.

Neuntes Capitel.

Untersuchung über elektrolytische oder Contactwirkungen bei der Entwicklung von Lichtbildern. — Physikalische Entwicklung. — Hervorrufung nach dem Fixiren 92

Contactwirkung bei der Entwicklung. S. 92. — Entwicklung von Gelatineplatten mit physikalischer Entwicklung. S. 93. — Fixiren des latenten Bildes und nachfolgendes Hervorrufen. S. 94.

Zehntes Capitel.

Seite

Chemische Zusammensetzung des entwickelten Negativs. — Schwärzung im Entwickler. — Unlöslichwerden von Gelatine-Emulsion durch Lichtwirkung. — Mikroskopische Beobachtungen über Korn etc. bei Bromsilber-Gelatine 97

Mikroskopische Beobachtungen über das Korn, die Verziehung und Strichverengung bei Bromsilber-Gelatineplatten. S. 101.

Elftes Capitel.

Unlöslichwerden von Gelatine-Emulsion durch Lichtwirkung. — Reliefbildung an entwickelten Bromsilber-Gelatineplatten. — Verwendung zum Lichtdruck 106

Unlöslichwerden von Gelatine-Emulsion durch blosse Lichtwirkung (ohne Entwicklung). S. 106. — Unlöslichwerden durch kurze Belichtung und darauffolgende Entwicklung. S. 106. — Reliefbildung beim Entwickeln von Bromsilber-Gelatine. S. 109. — Die Verwendung von Bromsilber-Gelatine zu Druckplatten für Lichtdruck durch Combination mit Bichromat. S. 110.

Zwölftes Capitel.

Die Solarisation, deren Ursache und Verwerthung. — Lichthöfe. 111

Solarisation. S. 111. — Lichthöfe. S. 115.

Dreizehntes Capitel.

Zusatz von Jod- und Chlorsilber zur Bromsilber-Gelatine 117

Mischungen von fertiger Jodsilber- und Bromsilber-Gelatine. S. 117. — Jodbrom-Emulsionen, welche durch Zusatz von Silbernitrat zu gemischtem Jod- und Bromkalium dargestellt werden. S. 118. — Wie soll man das Jodsalz zusetzen? S. 120. — Erklärung der Wirkung des Jodsilbers in der Bromsilber-Gelatine. S. 121. — Chlorbromsilber-Emulsionen. S. 122. — Chlorjod-Emulsionen. S. 123. — Chlorjodbrom-Emulsion nebst Cyan- und Fluorsilber. S. 123.

Vierzehntes Capitel.

Wirkung von Zusätzen fremder Substanzen zur Bromsilber-Gelatine 125

Fünfzehntes Capitel.

Ueber die Wirkung des Sonnenspectrums auf verschiedene Emulsionen und der Einfluss von Farbstoffen und anderen Zusätzen auf die Farbenempfindlichkeit von Gelatineplatten 141

Wirkung des Sonnenspectrums auf Brom- und Chlorsilber-Gelatine ohne Entwicklung. S. 141. — Bromsilber in Form von Gelatine-Emulsion mit Entwicklung. S. 142. — Jodsilber in Form von Gelatine-Emulsion mit Entwicklung. S. 145. — Chlorsilber in Form von Gelatine-Emulsion mit Entwicklung. S. 147. — Einfluss ungefärbter Substanzen auf die Farbenempfindlichkeit der Bromsilber-Gelatine. S. 147. — Einwirkung von Farbstoffen als optische Sensibilisatoren auf Bromsilber-Gelatine bezüglich der Steigerung der Lichtempfindlichkeit gegenüber grünen, gelben und rothen Strahlen. S. 148. — Theorie der Wirkung der Sensibilisatoren. S. 150. — Quantität des zugesetzten Farbstoffes. S. 152. — Einfluss des Reifungsstadiums von Bromsilber-Gelatine auf die

Seite

Fähigkeit, durch Farbstoffe sensibilisirt zu werden. S. 153. — Einfluss von Brom-, Jod- und Chlorsilber auf die Farbensensibilisirung. — Einfluss von Bromkalium. S. 154. — Wahl und Prüfung der Farbstoffe für Sensibilisirungen. S. 154. — Wirkung verschiedener Farbstoffe auf Bromsilber-Gelatine. S. 156. — Einfluss der Lichtquelle auf den Verlauf der Sensibilisirungs-Erscheinungen. S. 164. — Ueber die Art, Bromsilber-Gelatine zu färben. S. 168. — Praktisch verwerthbare Sensibilisatoren für Blaugrün und Grün. S. 171. — Sensibilisatoren für Grün bis Gelb. S. 174. — Sensibilisatoren für Orange und Roth. S. 182. — Vergleichung der Farbenempfindlichkeit verschiedener Plattensorten mit und ohne Sensibilisatoren. S. 190. — Einfluss von farbigen Schirmen (Lichtfilter) auf die relative Farbenempfindlichkeit photographischer Platten. S. 194.

Sechzehntes Capitel.

Allgemeines über Prüfung der Emulsion, Bestimmung ihrer Empfindlichkeit und Gradation 199

Prüfung von Gelatineplatten im Allgemeinen. S. 199. — Prüfung der Platten auf ihre Empfindlichkeit (Sensitometrie). S. 200. — Einfluss verschiedener Lichtquellen auf die relative Empfindlichkeit der Gelatine-Emulsionen. S. 202. — Bestimmung der Gradation von Gelatineplatten. S. 203. — Das Mischen mehrerer Emulsionen von verschiedener Empfindlichkeit und Intensität. S. 204.

Siebzehntes Capitel.

System der Sensitometrie photographischer Platten 206

Methoden zur Bestimmung verschiedener Schwärzungsgrade bei Bromsilber-Gelatineplatten. S. 216. — Die Schwärzung photographischer Platten. S. 220. — Empfindlichkeitsbestimmung einer Platte nach dem System des Pariser photographischen Congresses 1889 nach Reduction auf absolute sensitometrische Maasse. S. 223. — Prüfung der Uebereinstimmung der correspondirenden Sensitometernummern mit Scheiner's Sensitometer bei verschiedenem Lichtabstande. S. 225. — Bestimmung des Schleiers photographischer Platten. S. 234. — Construction der charakteristischen Curve oder Schwärzungscurve. S. 235. — Hurter und Driffield's Methode der Bestimmung der „Inertia“. S. 240. — Die Entwicklungsconstante. S. 242. — Vollständige Empfindlichkeitsbestimmung einer photographischen Platte. S. 243. — Untersuchung von Verstärkungs- und Abschwächungsmethoden photographischer Schichten auf Grund mikrophotometrischer Messungen. S. 244. — Beseitigung des Schleiers durch Abschwächungsmittel. S. 249. — Einfluss der Temperatur des Eisenoxalat-Entwicklers auf die Schwärzungscurve. S. 249. — Veränderungen der Gradation eines photographischen Negatives durch verschiedene Diapositivprocesse. S. 262. — Sensitometrie und Schwärzungscurve von Bromsilber-Gelatineplatten unter dem Einflusse verschiedenfarbigen Lichtes im Spectrum. S. 266. — Bestimmung der Empfindlichkeitscurve photographischer Platten im Gitterspectrum bei Gaslicht. S. 268. — Praktische sensitometrische Probe zur Schätzung der Empfindlichkeit farbenempfindlicher Platten. S. 282. — Schätzung der Leuchtkraft farbiger Flächen im Zusammenhange mit der orthochromatischen Photographie. S. 283. — Einfluss verschiedener Farben der Lichtquellen auf ihr photometrisches Verhalten. S. 286.

Achtzehntes Capitel.

Seite

Chemie der organischen Entwicklersubstanzen 288

1. Abschnitt: Zusammenhang zwischen Constitution und Entwicklungsvermögen. S. 288. — 2. Abschnitt: Bedingungen für die Wirksamkeit und die praktische Brauchbarkeit organischer Entwicklersubstanzen. S. 298. — 3. Abschnitt: Untersuchung und Charakterisirung einer Entwicklersubstanz vom photochemischen Standpunkte; Ermittlung der günstigsten Proportionen für die Entwicklerlösungen. S. 307. — 4. Abschnitt: Die Entwicklersubstanzen des Handels mit Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur. S. 317. — 5. Abschnitt: Charakteristische Reactionen der Entwicklersubstanzen des Handels und analytische Erkennung derselben in Substanz und in Lösung. S. 327.

Erster Abschnitt.

Die wissenschaftliche Grundlage der Photographie mit Gelatine-Emulsionen.

SWK: Problemgesch.
Photographie

ERSTES CAPITEL.

GESCHICHTE.

Die Verwendung von Leim als Bindemittel für die Silbersalze im Negativprocess veröffentlichte Poitevin schon im Jahre 1850. Er legte in diesem Jahre der Pariser Akademie die Beschreibung eines Verfahrens vor, welches darin bestand, dass Gelatine mit Jodkalium versetzt und dann im Silberbade sensibilisirt wurde. Am 30. Juni 1851 legte er eine Verbesserung dieses Processes vor, durch welche (unter Benutzung von Gallussäure) nunmehr Portraits in 1 bis $1\frac{1}{2}$ Minuten erhalten werden konnten[1]). Hadow beschrieb im Journ. of the Photographic Society im Mai 1854 ein ganz ähnliches Verfahren, bediente sich aber des Eisenvitriols zur Entwicklung (vergl. die Geschichte dieses Processes Theil II dieses Werkes, S. 128 und 148).

Die erste Emulsion von Silbersalzen in Gelatine erwähnte Gaudin.

Gaudin hatte bereits in seiner ersten Notiz über die Collodion-Emulsion am 20. August 1853 angeführt, dass er analoge Versuche mit Albumin und Gelatine angestellt habe[2]). Im Jahre 1861 beschrieb er sein Verfahren näher; er stellte eine Jodsilber-Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat her, welche er mit Tannin oder Tannin und Gallussäure entwickelte[3]). Am 8. September 1871 richtete R. L. Maddox die erste Notiz über die Darstellung von Bromsilber-Gelatine-Emulsion an das British Journal of Photography und händigte gleichzeitig dem Herausgeber dieses Journals, Herrn Taylor, einige Negative (Landschaften, Ansichten etc). ein[4]), welche nach dem neuen Verfahren hergestellt waren.

1) La lumière. 1851. Bd. I, S. 89.

2) Gaudin sagt: „J'ai fait des essais analogues avec l'albumine et la gélatine." M. Humbert de Molard: „m'a dit avoir eu des resultats avec l'albumine."

3) La lumière. 1861. S. 21 u. 25.

4) Brit. Journ. of Phot. 1871. Bd. 18, S. 422; auch Phot. Corresp. 1874. Bd. 11, Seite 124.

King gab am 14. November 1873[1]) eine nähere Beschreibung des Gelatine-Emulsionsprocesses und führte das Auswaschen der löslichen Salze aus der Gelatine-Emulsion ein. In derselben Nummer der Zeitschrift empfahl Johnston das lösliche Bromid im Ueberschusse anzuwenden[2]). Dieser Punkt wurde später als hochwichtig anerkannt und wurde als Regel bei der Herstellung von Gelatine-Emulsion in der Folge festgehalten.

Durch Burgess wurde die erste Gelatine-Emulsion im Juli 1873 in den Handel gebracht; sie war im British Journal of Photography vom 25. Juli 1873 annoncirt. Die Formel zu seiner Emulsion wurde damals nicht bekannt gegeben. Ihm gebührt aber das Verdienst, der Erste gewesen zu sein, welcher wirklich Gelatine-Emulsion in einer entsprechenden Qualität herstellte.

Kennet brachte 1874 zuerst die gewaschene Gelatine-Emulsion in die Form von trockenen Blättern und setzte sie auch so in den Handel. Er beschrieb seinen Process im British Journal of Photography vom 23. April 1874[3]).

Wratten und Wainwrigt beschrieben 1877 zuerst im Yearbook of Photography for 1878[4]) das Durchpressen der Emulsion durch ein weitmaschiges Gewebe im Wasser, weil die entstehenden Nudeln sich leicht auswaschen.

Einen grossen Fortschritt in der Darstellung sehr empfindlicher Gelatine-Emulsionen machte Bennett, als er am 29. März 1878 die wichtige Beobachtung mittheilte, dass eine Emulsion durch eine andauernde Digestion bei 32 Grad C. an Empfindlichkeit bedeutend gewinnt[5]).

Von Wichtigkeit war das Eingreifen van Monckhoven's in das Studium des neuen Processes im August 1879[6]). Er wies darauf hin, dass die Steigerung der Empfindlichkeit der Bromsilber-Emulsion bei andauernder Digestion mit einer molecularen Aenderung verknüpft sei. Er führte bei dieser Gelegenheit die früheren Angaben von Stas (1874) über die verschiedenen Modificationen des Bromsilbers an und machte die belangreiche Entdeckung, dass die Umwandlung des Bromsilbers

---

1) Brit. Journ. of Phot. 1873. Bd. 20, S. 542; auch Phot. Corresp. 1874. Bd. 11, S. 125; später ausführlicher Brit. Journ. of Phot. 1874. Bd. 21, S. 294.

2) Brit. Journ. of Phot. 1873. Bd. 20, S. 544; auch Phot. Corresp. 1874. Bd. 11, Seite 126.

3) Brit. Journ. of Phot. 1874. Bd. 21, S. 291.

4) Yearbook of Phot. 1878. S. 108.

5) Brit. Journ. of Phot. 1878. Bd. 25, S. 146; auch Phot. Corresp. 1878 u. 1879.

6) Bull. Soc. Franç. 1879. Bd. 25, S. 204; auch Phot. Corresp. 1879. Bd. 16, Seite 149.

in die empfindliche „grüne" Modification durch Ammoniak wesentlich beschleunigt wird. Die ammoniakalische Methode wurde insbesondere von Eder ausgebildet, durch dessen Untersuchungen 1880 die Methode mit Silberoxydammoniak zur Ausführung geeignet gemacht wurde, und er machte im selben Jahre den günstigen Einfluss von Ammoniak auf gekochte Emulsion, sowie von Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak und Soda auf das Reifen der Emulsion in der Kälte bekannt; 1882 gab Henderson eine gute Methode zur Darstellung von empfindlicher Emulsion in der Kälte an.

Im Jahre 1881 wurden nach den Angaben von Eder sogenannte harte Gelatinesorten erzeugt (zuerst von der Gelatinefabrik in Winterthur), welche namentlich von Deutschland aus rasche Verbreitung bei der Herstellung von Emulsionen fanden und wegen ihrer grösseren Widerstandsfähigkeit grosse Vortheile gegenüber den weichen englischen Gelatinen boten.

Den bei der Collodion-Emulsion schon vor längerer Zeit versuchten Vorgang, das Bromsilber separat zu fällen und zu waschen und dann erst zu emulsioniren, wendete Abney im Juni 1879[1]) wieder auf die Gelatine-Emulsion an, ohne dass sich jedoch seine Methode bisher Bahn gebrochen hätte. Abney's Untersuchungen über die Rolle des Jod- und Chlorsilbers in der Emulsion, die Mittel, die Empfindlichkeit einer Emulsion durch Stehen in der Kälte zu steigern, und viele andere durch ihn gefundene, im weiteren Verlaufe erwähnte Verhältnisse waren von Belang für die Entwicklung des Processes. Schumann, von dem viele wichtige Spectraluntersuchungen herrühren, erkannte zuerst 1882, dass Jod- und Bromsilber zusammen digerirt sich anders, und zwar günstiger verhalten, als wenn beide separat dargestellt und gemischt werden, was anfangs stark angezweifelt, später aber (1884) von Eder spectroskopisch bestätigt wurde.

In den letzten Jahren wurde durch Einführung biegsamer, leichter, unzerbrechlicher Films der Photographie auf Reisen, sowie für kinematographische Aufnahmen grosser Vorschub geleistet.

Die Darstellung orthochromatischer Platten beruht auf dem von Prof. Vogel im Jahre 1873 entdeckten epochemachenden Principe der optischen Sensibilisatoren durch Farbstoffe. Solche Gelatineplatten stellten zuerst Attout und Clayton her, welche ein französisches Patent (1882) auf mit Eosin gefärbte Platten nahmen; diese Sache wurde von Schumann (1883) und Prof. Vogel (1884), welcher in Deutschland

1) Journ. and Trans. of Phot. Soc. of Gr. Britain. Bd. 3, S. 59; auch Phot. Corresp. 1879. Bd. 16, S. 104 u. 248.

zuerst farbenempfindliche Gelatineplatten unter dem Namen „Azalinplatten“ darstellte, studirt.

Eder entdeckte im Jahre 1884 die besonders günstige Wirkung von Erythrosin als Sensibilisator für Grün und Gelb, welcher Farbstoff hierauf von Dr. Mallmann und Scolik u. A. vielfach versucht und sehr allgemein in der Praxis bei der Fabrikation von „orthochromatischen Platten“ verwendet wurde. Die besten Rothsensibilisatoren wurden um die Jahre 1897 und 1898 zufolge der von der Wiener k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt unternommenen Untersuchungen entdeckt, insbesondere durch E. Valenta und Eberhard. Auch kommen Platten von guter Roth- und Gelbgrün-Empfindlichkeit („panchromatische Platten“) in den Handel und sind namentlich für Dreifarbendruck von Werth.

Als Entwicklung war anfangs ausschliesslich alkalisches Pyrogallol im Gebrauche, seit 1879 kam der von Eder angegebene Eisenoxalat-Entwickler in vielfache Anwendung, auf welchen man in neuester Zeit bei der Ermittlung der charakteristischen Curven der Empfindlichkeit (durch Hurter und Driffield) wieder zurückkam, weil er besonders regelmässig wirkt. Im Jahre 1882 führte Berkeley schwefligsaures Natron und 1883 Dr. Stolze die Pottasche im Pyro-Entwickler ein, und im Jahre 1887 brach sich das von Abney bereits 1880 in photographischer Beziehung untersuchte Hydrochinon als Entwickler in der Praxis Bahn. Die ersten Angaben über den Einfluss der Isomerie der vom Benzol sich ableitenden Entwickler auf ihr photographisches Entwicklervermögen rühren von Eder und Tóth (1880) her, welche die photographischen Eigenschaften der drei isomeren Verbindungen Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin festlegten.

Ein ganz enormer Fortschritt wurde in der Entdeckung neuer organischer Entwicklersubstanzen gemacht. Den ersten Schritt machte die Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation mit der Einführung des Eikonogen-Entwicklers durch Dr. Andresen im Jahre 1889. In rascher Reihenfolge geschah die Entdeckung des Metol und Glycin durch Hauff in Feuerbach, sowie der zahlreichen neuen, vortrefflichen Entwicklersubstanzen, wobei sich ausser den genannten Firmen noch Schering in Berlin und Lumière in Lyon bethätigten. Die Theorie dieser Entwicklersubstanzen wurde besonders durch Andresen, dann auch durch Lumière und Seyewetz begründet und wissenschaftlich vertieft.

Die Photographie mittels Chlorsilber-Gelatine mit Entwicklung war 1881 von Eder und Pizzighelli erfunden und beschrieben; sie brach sich zuerst in England durch die Arbeiten Cowan's (1883)

Bahn, und Scolik (1883) setzte die Versuche fort; E. Just in Wien (1884) und etwas später Warnerke stellten Chlorsilber-Gelatinepapier zum Positivprocesse im Grossen dar, und ersterer verwendete Gelatine-Emulsionspapiere (mit Hervorrufung) zuerst zum schnellen Copiren mittels des von Schlotterhoss in Wien erfundenen Copirautomaten, welche Methode später insbesondere von der Berliner Neuen photographischen Gesellschaft vervollkommnet und in grossem Maassstabe ausgeübt wurde. — Die erste Anregung zur Herstellung von Chlorbrom-Gelatine-Emulsion, welche später für Projectionsbilder grosse Bedeutung gewann, gab Eder (1883).

Weitere historische Details finden sich im Texte der nachstehenden Abhandlung eingeflochten. Eine ausführliche Geschichte des Emulsionsverfahrens würde an dieser Stelle zu weit führen.

ZWEITES CAPITEL.

DIE EIGENSCHAFTEN UND ZUSAMMENSETZUNG DER SILBER- UND HALOIDVERBINDUNGEN UND DES AMMONIAKS.

I. Wechselseitige Zersetzung von Halogenen und deren Salzen.

Bei der Darstellung von Gelatine-Emulsion wird von Doppelzersetzungen der Halogenverbindungen (Verbindungen von Brom, Chlor und Jod) mit Silbersalzen Gebrauch gemacht.

Die Darstellung von Bromsilber erfolgt durch einen solchen Process, nämlich

$$\underset{\text{Bromkalium}}{KBr} + \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} = \underset{\text{Bromsilber}}{AgBr} + \underset{\text{Kaliumnitrat.}}{KNO_3}.$$

Oftmals ist es erwünscht, genaue Kenntniss darüber zu haben, wie elementares Chlor etc. auf Bromide und Jodide etc. wirkt; mit anderen Worten, wie die Verhältnisse der Verwandtschaft von Jod, Chlor und Brom sind.

Darüber gibt nachfolgende Zusammenstellung Aufschluss:

Chlor zersetzt: Metallbromide unter Freiwerden von Brom,
" " Metalljodide " " " Jod,
Brom zersetzt: Metalljodide " " " Jod,
" " Metallchloride nicht.

Jod zersetzt weder Metallchloride noch Bromide.

Chlorwasserstoff zersetzt: Bromkalium etc. rasch unter Freiwerden von Bromwasserstoff,
" " Jodkalium etc. rasch unter Freiwerden von Jodwasserstoff,
" " Bromsilber und Jodsilber sehr schwierig (erst bei 700 Grad C.).

Concentrirter wässeriger Jodwasserstoff führt Chlorsilber in Jodsilber über.

Chlorkaliumlösung verändert weder Bromsilber noch Jodsilber.

Bromkaliumlösung führt Chlorsilber allmählich in Bromsilber über,
" zersetzt Jodsilber nicht.

Jodkaliumlösung führt sowohl Bromsilber als Chlorsilber in Jodsilber über (besonders beim Erwärmen, s. Cap. IX).

Chlorsilber und Bromsilber lösen sich in Aetzammoniak (s. S. 12 u. 18), besonders reichlich ersteres. Jodsilber ist fast unlöslich.

Chlorsilber löst sich in kohlensaurer Ammoniaklösung; Bromsilber sehr wenig; Jodsilber nicht.

Versetzt man ein Gemisch von Jod-, Brom- und Chlorkalium mit Silbernitrat, so bildet sich zuerst nur Jodsilber, dann Bromsilber und zum Schluss erst wird das Chlor gefällt. Fluorkalium bleibt nach Zusatz von Silbernitrat unverändert (s. auch S. 12).

Jodsilber, Bromsilber und Chlorsilber lösen sich in Lösungen von Jodkalium, Bromkalium und Chlorkalium, namentlich beim Erwärmen. Beim Erkalten oder Verdünnen scheiden sich diese Salze grösstentheils wieder unlöslich aus (vergl. S. 13).

Bromsilber löst sich etwas in Chlornatriumlösung, aber viel reichlicher in concentrirter Bromkaliumlösung. Chlorsilber wird von Bromkaliumlösung in Bromsilber umgewandelt und reichlich gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser fällt Bromsilber aus. Jodsilber ist in concentrirten Chloralkalilösungen nur sehr wenig löslich, dagegen leicht in Jodkaliumlösung (Schierholz, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 273).

II. Eigenschaften der wichtigsten Silberverbindungen.

A. Silbernitrat, salpetersaures Silberoxyd ($AgNO_3$) bildet wasserhelle Krystalle; ein Theil löst sich in ungefähr $1/2$ Theil Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in $1/10$ Theil siedendem Wasser; in Alkohol ist es schwerer löslich (s. Tabelle in Theil II, S. 341).

Die wässerige Lösung hält sich bei Abwesenheit organischer Substanzen lange unverändert am Lichte. Bei Gegenwart von Gummi, Zucker, Gelatine etc. färbt sich die Lösung des Silbernitrats im Lichte langsam rothbraun bis schwarz, indem sich fein vertheiltes, colloïdales, metallisches Silber bildet (s. S. 23). Jedoch halten sich solche Gemische im zerstreuten Tageslicht ganz gut einen bis mehrere Tage brauchbar; allerdings ist es besser, silbernitrathaltige Gallerte, welche bei gewissen Emulsionsprocessen Anwendung findet, im Dunkeln aufzubewahren, obschon die gelbliche Färbung auf das Resultat der Emulsionsbereitung nicht viel Einfluss nimmt.

Beim Erwärmen färbt sich eine Mischung von reiner Gelatine- und Silbernitratlösung bald gelbbraun; ist jedoch ein wenig Salpetersäure vorhanden oder war das Silbernitrat mit Ammoniaküberschuss versetzt worden, so bleibt die Flüssigkeit klar.

B. Silberoxydammoniak entsteht durch Auflösen von Silberoxyd mittels Aetzkali gefällt) in Ammoniak. Diese Flüssigkeit wird jedoch gegenwärtig in der Photographie nicht verwendet (vergl. S. 60). Dagegen steht salpetersaures Silberoxydammoniak häufig in Anwendung. Es entsteht, wenn man zu einer Silbernitratlösung so lange Ammoniak hinzufügt, bis der anfänglich entstehende dunkelbraune Niederschlag sich bei weiterem Ammoniakzusatz zu einer klaren Flüssigkeit auflöst (darauf gegründete Methoden s. weiter unten).

Lässt man die Flüssigkeit krystallisiren, so scheiden sich farblose Krystallnadeln aus, welche sich am Lichte schwärzen und nach Mitscherlich die Formel $2NH_3 \cdot AgNO_3$ haben[1]).

Der Formel zufolge sollen auf 1 Mol. Silbernitrat je 2 Mol. Ammoniak verbraucht werden, jedoch lehrt die praktische Erfahrung, dass concentrirte und verdünnte Silberlösungen etwas variable Mengen von Ammoniak zur Herstellung einer klaren Lösung benöthigen.

Durch einen Kunstgriff kann man klare Lösungen, welche sehr arm an Ammoniak sind, herstellen. Theilt man nämlich eine Silbernitratlösung in zwei Hälften, führt die eine durch genügenden Ammoniakzusatz in eine klare Lösung von salpetersaurem Silberoxydammoniak über und fügt zur anderen etwas Ammoniumnitrat, so kann man beide Lösungen hinzufügen und erhält wieder eine klare Mischung, welche nur halb so viel Ammoniak als die erstere enthält. Die mit solchen Lösungen hergestellte Emulsion gibt in Folge des geringeren Ammoniakgehaltes schleierlose, aber weniger empfindliche Emulsionen; man kann bei höherer Temperatur digeriren.

Auch durch Lösung von Silberoxyd in salpetersaurem Ammoniak erhält man ähnlich wirkende ammoniakalische Silberlösungen.

Zur Darstellung von Emulsionen benutzt man gewöhnlich eine mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages versetzte Silbernitratlösung und nennt sie meistens kurzweg „Silberoxydammoniak“. — Beim Umsetzen solcher Lösungen von Silberoxydammoniak mit Bromkalium bildet sich Bromsilber, und das Ammoniak wird entweder frei (bei höheren Mischungstemperaturen s. S. 13) oder bleibt nur partiell lose am Bromsilber gebunden, entweicht aber durch Waschen mit Wasser oder Verdampfen an der Luft.

---

1) Nach Prescott geht hierbei folgender Process vor sich:

$$2AgNO_3 + 4NH_4OH = (NH_3Ag)_2O + 2NH_4NO_3 + 3H_2O$$

(Berliner Ber. 180. S. 1740). — Sowohl bei dieser Annahme, als bei oben angegebener Formel kommen auf 1 Mol. $AgNO_3$ je 2 Mol. NH_3, was für das praktische gegenseitige Verhältniss von beiden Substanzen eigentlich allein in Betracht kommt.

C. Kohlensaures Silberoxyd (Ag_2CO_3) entsteht als gelblicher Niederschlag beim Mischen von Silbernitratlösung mit kohlensaurer Natronlösung. Dasselbe schwärzt sich am Lichte und wird schon für sich allein durch Kochen mit Wasser zersetzt, indem es sich theilweise in Oxyd verwandelt.

Monckhoven schlug 1879 zuerst vor, kohlensaures Silberoxyd und Bromwasserstoffsäure zu mischen, wonach man die Emulsion ohne Waschen verwenden könne; Silberoxyd sei nicht so gut. Er selbst kam später von dieser Methode ab, und auch Andere erzielten keine guten Erfolge damit.

Wird kohlensaures Silberoxyd durch Mischen von gelöstem kohlensauren Natron und Silbernitrat hergestellt, der Niederschlag gewaschen, mit Bromammonium und Gelatine erwärmt, so bildet sich unter Ammoniakentwicklung Bromsilber. Diese nicht gewaschene Emulsion zeigt 15 bis 16 Grad Warnerke und gibt dünne Bilder; beim Aufbewahren zeigen die Platten immer stärker werdenden Schleier. Wird sie hingegen gewaschen, so erhält man eine schleierfreie Emulsion[1]).

Holland schlug vor, das kohlensaure Silberoxyd mit Bromkalium und soviel Essigsäure als nöthig ist, die Kohlensäure aus dem Silbercarbonat auszutreiben, zu erwärmen[2]).

Henderson empfahl diese Methode (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1892. S. 383), desgleichen Bolton (a. a. O. S. 384). Trotz mehrfacher Versuche, diese Methode für die Praxis brauchbar zu machen (vergl. Eder's Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 400; 1895. S. 458), gelang es jedoch nicht, sie sehr leistungsfähig zu machen. Der Verfasser hält die Bildung des Bromsilbers aus Silbercarbonat-Niederschlägen auf Grund seiner Versuche für unsicherer als die Mischungsweise aus Silbernitrat- oder ammoniakalischen Silberlösungen.

D. Kohlensaures Silberoxydammoniak. Versetzt man Silbernitratlösung mit kohlensaurem Ammoniak, so entsteht zuerst ein gelber Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, welcher sich in überschüssigem Ammoniaksalze wieder auflöst; dabei entweicht schon in der Kälte viel Kohlensäure. Wahrscheinlich bildet sich $Ag_2CO_3 \cdot 4NH_3$ [3]).

Eine gute Lösung erhält man durch Mischen von einem Theil Silbernitrat und einem Theil kohlensaurem Ammoniak und 20 Theilen Wasser, wobei man kurze Zeit erhitzt, bis das Aufschäumen vorüber ist; diese Lösung verwendet man zur Herstellung von Bromsilber-Gelatine-Emulsion wie Silberoxydmmoniak (s. S. 61) und erhält durch Digeriren bei 40 bis 60 Grad C. nach $^1/_2$ bis 1 Stunde 15 bis 17 Grad Warnerke[4]).

Diese Lösung war von Eder im Jahre 1883 zur Emulsionsbereitung eingeführt[4]), während Dr. Székely frisch gefälltes kohlensaures Silberoxyd in Aetzammoniak löste[5]) und damit Bromsilber-Emulsion herstellte.

E. Silberacetat, essigsaures Silberoxyd ($Ag_2 \cdot C_2H_3O_2$), entsteht durch Mischen von Silbernitrat mit essigsauren Salzen; es bildet weisse

1) Brit. Journ. of Phot. 1883. S. 41 u. 71; Phot. Wochenbl. 1883. S. 79.
2) Brit. Journ. of Phot. 1883. S. 88; Phot. Wochenbl. 1883. S. 79.
3) Eder, Phot. Corresp. 1883. S. 89, 167.
4) Phot. Corresp. 1883. S. 89.
5) Phot. Corresp. 1882. S. 262.

Krystallnadeln, welche sich in 100 Theilen kaltem Wasser auflösen. Henderson[1]) fand es im Emulsionsprocesse verwendbar; das Salz fand jedoch keine allgemeine Anwendung.

F. Silbercitrat, citronensaures Silberoxyd, entsteht in geringer Menge beim Mischen von Citronensäure und Silbernitrat, dagegen reichlich, wenn man statt Citronensäure deren Salze verwendet. Es bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher selbst in kochendem Wasser sehr schwer, in Ammoniak aber leicht löslich ist.

Die Anwesenheit von citronensaurem Silberoxyd war zuerst von Obernetter bei dessen kaltem Emulsionsprocess eingeführt. Eder veröffentlichte 1889 eine Methode, worin Citronensäure zu Silbercitrat gemischt und dann mit Ammoniak versetzt wird, wobei zuerst ein weisser Niederschlag entsteht, der sich in überschüssigem Ammoniak löst. Diese Lösung gibt schleierfreie Emulsionen, da das Citrat schleierwidrig wirkt (s. unten). Vergl. auch über Citronensäure weiter unten und im Bd. IV „Copirprocesse auf Papier".

G. Chromsaures Silberoxyd (Ag_2CrO_4) entsteht durch Mischen von chromsaurem Kali mit Silbernitrat als orangerother Niederschlag.

Chromsaures Silberoxyd war von Biny in ammoniakalischer Lösung und einer Lösung von Brom in wässerigem Alkohol angeblich mit Erfolg zur Emulsification verwendet worden. Solche Emulsion soll (ähnlich wie Edwards angab) unempfindlich gegen Licht sein, und die damit überzogenen Platten sollen erst nach dem Waschen mit Wasser empfindlich werden[2]). (Vergl. weiter unten.)

H. Fluorsilber (AgF) entsteht beim Auflösen von Silberoxyd oder kohlensaurem Silberoxyd in Flusssäure — nicht aber beim Mischen von Fluornatrium oder -kalium etc. mit Silbernitrat!

Es bildet ein lichtbeständiges, in Wasser leicht lösliches Salz, welches bis jetzt noch sehr wenig in der Emulsion versucht wurde.

Vergl. ferner S. 9.

I. Bromsilber (AgBr) ist in mehreren Modificationen bekannt, sowohl krystallisirt als amorph.

Bromsilber löst sich in Ammoniak bedeutend leichter als Jodsilber. Von frisch gefälltem Bromsilber löst sich in concentrirtem wässerigen Ammoniak ungefähr einen Theil in 1000 Theilen; von dem einmal getrockneten Niederschlage jedoch kaum die Hälfte. In Bromkaliumlösung ist es besonders in der Wärme löslich (jedoch weniger als Jodsilber in

---

1) Henderson löste a) 8 Silbernitrat in 150 Wasser; b) es werden 73 kohlensaures Ammoniak mit Essigsäure neutralisirt und mit Wasser auf 150 Theile gebracht. Man mischt beide, fügt dann 60 Bromkalium und 1 Jodkalium zu und lässt dann absetzen. Der Niederschlag wird durch Absetzen gewaschen, mit 12 Gelatine gelöst in Wasser und etwas Ammoniak emulsificirt (Brit. Journ. of Phot. 1884; Fabre's Aide Mémoire de Phot. pour 1885. S. 54).

2) Moniteur de la Phot. 1882. S. 122; Phot. Wochenbl. 1882. S. 294.

Jodkalium). Gesättigte Bromkaliumlösung löst ungefähr 3 Proc. Bromsilber, Bromammoniumlösung das Doppelte[1]). Nach Wasserzusatz oder beim Erkalten scheidet sich das Bromsilber wieder aus.

Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt das Bromsilber in Blättchen, welche nach Rammelsberg frei von Ammoniak sein sollen, nach Liebig aber Ammoniak enthalten. Diesen Widerspruch klärte Jarry auf, indem er nachwies, dass das Bromsilber mit Ammoniak verschiedene Verbindungen gebe, deren Existenz an verschiedene Temperaturen gebunden ist. Bromsilber gibt mit Ammoniak bei — 30 Grad C. eine weisse Verbindung, welche bei + 4 Grad C. einen Theil ihres Ammoniaks verliert, während die zurückbleibende Bromsilberammoniak-Verbindung wieder den Rest ihres Ammoniaks bei 35 Grad C. verliert. Diese Thatsache ist wichtig, weil sie die namentlich von Eder empirisch festgestellte Thatsache verständlich macht, dass ammoniakalische Bromsilber-Emulsion am besten bei 35 bis 40 Grad C. reift, d. h. dass das anfangs entstehende Bromsilberammoniak sich in Ammoniak und hochempfindliches körniges Bromsilber umsetzt (Eder's Jahrbuch für Phot. 1899. Seite 506).

Ueber das Verhalten von frisch gefälltem Bromsilber gegen Ammoniak machte ferner Elsden[2]) genauere Angaben.

Frisch gefälltes Bromsilber ist gelblich.

Mit Ammoniak (spec. Gew. 0,88) übergossen wird es augenblicklich weiss, und bleibt so selbst im Tageslicht, bis die Lösung gesättigt ist. Aus dieser Lösung lässt sich das Salz in mehreren Formen aus-

Fig. 1. Krystallisationen von Bromsilber.

scheiden. Wenn mit 5 Theilen Wasser verdünnt, scheidet sich fast alles Bromid unter dem Mikroskop in durchsichtigen Krystallen von allen möglichen prachtvollen Farben und den mannigfachsten Formen aus, von denen die häufigsten vorstehend (Fig. 1) skizzirt sind. Die Krystalle sind 0,25 bis 0,025 mm gross und höchstens 0,0012 mm dick; fast jedes hat seine eigene Farbe, und sie beeinflussen, wenn flach liegend, polarisirtes Licht nicht. Sie sind ganz beständig, selbst im stärksten Sonnenlicht. Ammoniak und Fixirnatron lösen die Krystalle

1) Ueber Verhalten des Bromsilbers gegen andere Lösungsmittel vergl. Valenta (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 280).

2) Phot. News. 1881. S. 174; Phot. Wochenbl. 1881. S. 154.

bis auf eine feine braune Haut, als ob sie aus Bromür beständen. — Wird die ursprüngliche Lösung nur mit einer gleichen Menge Wasser verdünnt, so schlagen sich die Krystalle in nachstehender Form (Fig. 2) nieder. Sie sind in durchscheinendem Licht farblos, reflectiren aber die prachtvollsten Farben. In polarisirtem Licht erscheinen sie stark doppeltbrechend, da sie viermal bei einer Umdrehung des Krystalls zwischen Hell und Dunkel wechseln. Ihre Farbe ist dabei meist ein mattes Lavendelblau. Diese Krystalle zersetzen sich schon bei ganz geringer Erwärmung, sowie bei Berührung mit Wasser oder Säuren plötzlich, und hinterlassen gelbes Bromsilber, welches am Licht schnell dunkel wird. Offenbar bestehen also die Krystalle aus einer sehr lockeren Ver-

Fig. 2. Krystallisationen von Bromsilber.

bindung von Bromsilber und Ammoniak. — Lässt man, statt wie in diesen beiden Fällen durch schnelle Verdampfung, die Lösung während mehrerer Tage langsam verdunsten, so erhält man grüne, sehr glänzende, octaëdrische oder octaëdrisch-cubische Krystalle. Nach längerer Zeit werden sie im Tageslicht dunkler und verwandeln sich in Bromür. — Endlich schlägt sich mit allen bisherigen Formen gemischt auch körniges Bromsilber nieder, welches aber viel empfindlicher gegen Lichtwirkung ist, als das ursprüngliche. — Diese Eigenthümlichkeiten mögen eng mit der Wirkung des Ammoniaks auf Bromsilber-Emulsionen zusammenhängen.

K. Chemische Eigenschaften der verschiedenen Modificationen des Bromsilbers. Aus rein wässerigen Lösungen von Silbersalzen mit Bromiden fallen Niederschläge von Bromsilber nieder, welche verschiedene Modificationen aufweisen.

Zu photographischen Zwecken erzeugt man das Bromsilber in der Regel bei Gegenwart von Gelatine, oder anderen Bindemitteln, welche die Mischung dickflüssig machen. Auch in diesem Falle kann man die Bildung verschiedener Modificationen von Bromsilber beobachten. Ein einfacher Versuch lehrt, dass bei Gegenwart von Gelatine die Mischungen von Silbersalz und Bromid (namentlich bei grösserer Verdünnung) anfangs klar bleiben, dann allmählich opalisirend werden und erst allmählich starke Trübungen von mehr oder weniger feinen Bromsilberfällungen geben, welche in der Gelatine suspendirt (emulsionirt) bleiben. Diese anfangs entstehend durchsichtigen Bromsilberformen, welche sich fast wie Lösungen desselben (scheinbar) verhalten, enthalten sogenanntes

„colloïdales" Bromsilber. Dieses verhält sich fast (aber nicht vollkommen so) wie eine Lösung von Bromsilber (s. über colloïdale Lösungen in Gelatine S. 23).

Colloïdales Brom-, Chlor- und Jodsilber bildet sich auch bei Abwesenheit von Gelatine und lässt sich durch Einwirkung von Perbromiden, -chloriden etc. auf colloïdales Silber herstellen; sie scheiden sich bei grosser Verdünnung nicht aus, sondern bleiben in Lösung. (Lottermoser und Meyer, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 465.) Derartige colloïdale Silberhalogen-Verbindungen zeigen geringe Lichtempfindlichkeit (s. S. 23 und 25).

Mit der Zeit, namentlich bei höherer Temperatur, ballt sich das Bromsilber zu Partikelchen zusammen, welche die Flüssigkeit trüben und sich als Niederschläge zu Boden setzen. Diese Arten von Bromsilber-Niederschlägen studirte besonders Stas.

Ueber die chemischen Eigenschaften der Modificationen des aus rein wässerigen Lösungen gefällten Bromsilbers machte Stas[1]) folgende Angaben:

Stas unterscheidet sechs verschiedene Modificationen (Zustände) des reinen Bromsilbers:

1. Die flockige Modification; a) die flockig weisse, b) die flockig gelbe.

2. Die pulverige Modification; a) pulverig intensiv gelb, b) pulverig perlweiss.

3. Die körnig weissgelbe Modification.

4. Die krystallisirte oder geschmolzene, intensiv rein gelbe Modification.

1. Das flockige Bromsilber.

Mischt man in der Kälte Silbernitrat und lösliche Bromsalze oder Bromwasserstoffsäure in verdünnten Lösungen von 0,5 bis 1 Proc., so entsteht ein käsiger Niederschlag von Bromsilber. Derselbe ist ganz weiss, wenn man einen Ueberschuss des Silbersalzes anwendet; dagegen tief gelb, wenn man einen Ueberschuss von Bromsalz anwendet.

Die weissen oder gelben Flocken zerfallen bald, wenn die Flüssigkeit neutral ist und man dieselbe schüttelt, langsam, wenn sie sauer ist.

Die weissen und gelben Flocken, jedoch besonders die gelben, backen zusammen, wenn man sie in der Flüssigkeit sich selbst überlässt, und nehmen mit der Zeit die Form einer plastischen Masse von blassgelber oder stark lichtgelber Farbe an, je nach der ursprünglichen Farbe der Flocken.

Wenn man diese, nachdem sie den höchsten Grad der Zusammenbackung erreicht hat, sich selbst an der Luft überlässt, so zieht sie sich allmählich zusammen, erhärtet und bildet eine undurchsichtige Masse.

---

1) Annal. de chim. et phys. Bd. 5, S. 1874; Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 165.

Das flockige Bromsilber, sowohl das weisse, wie das gelbe, schwärzt sich sehr schnell selbst im diffusen Lichte, auch im zusammengebackenen Zustande, aber nach seiner Erhärtung wird es im diffusen Lichte nur grünlich.

In einer Lösung von essigsaurem Alkali zerfällt das flockige Bromsilber freiwillig.

2. Das pulverige Bromsilber.

Das flockige Bromsilber verwandelt sich in pulveriges, wenn man es heftig mit Wasser schüttelt, und zwar sehr schnell, wenn die Flocken aus neutraler, und sehr langsam, wenn sie aus saurer Lösung gefällt sind[1]). Zugleich ändert es die Farbe, es geht in einen Zustand feinster Zertheilung von einem weisslichen Gelb über. Wenn es mit Wasser eingerührt wird, so bildet es einen Brei, der, auf Leinwand gebracht, das Wasser sehr stark zurückhält[2]). Lässt man es an der Luft bei Lichtabschluss freiwillig trocknen, so zieht es sich zusammen, bleibt aber pulverig und gelbweiss. Bei der geringsten Berührung zerfällt es; erwärmt man es aber nach dem Trocknen, so erhärtet es und nimmt eine gelbe, intensive Farbe an.

Im Breizustande ist es weniger durch das Licht veränderlich, als das weisse, flockige Bromsilber, aber bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ändert es sich viel rascher als das pulverige Chlorsilber.

3. Das körnige Bromsilber.

Wenn man mit Wasser angerührtes, flockiges oder pulveriges Bromsilber in siedendes Wasser giesst, so verwandelt es sich augenblicklich in einen feinen Staub von ausserordentlicher Zartheit; dieser ist das körnige Bromsilber. Man producirt es direct, wenn man zu einer siedenden Lösung von Silbernitrat (1 : 1000) eine genügende Quantität einer siedenden, sehr verdünnten Lösung von Bromammonium giesst.

Der körnige Staub, welchen man aus flockigem Bromsilber erhält, ist von einem matten Gelbweiss, während der aus pulverigem Bromsilber oder aus sehr verdünnten Lösungen hervorgehende von einem brillanten Gelbweiss ist. Nach tagelangem Sieden (unter fortwährender Erneuerung des Wassers) vertheilt sich das Bromsilber mehr und mehr, bis es schliesslich im Wasser suspendirt bleibt und dasselbe milchig macht. In diesem Zustande zeigt das Bromsilber einen brillanten Reflex und setzt sich erst nach langer Zeit ab. Nach Abguss der Flüssigkeit erscheint es dann perlweiss. In Berührung mit einer concentrirten Lösung von Bromammonium wird das perlweisse Bromsilber augenblicklich intensiv gelb.

Sowohl das matte, als auch das brillante gelbe körnige Bromsilber, wie auch das perlweisse bilden die lichtempfindlichsten Körper, welche Stas, wie er sich ausdrückt, kannte. Es genügen 2 oder 3 Secunden, sie im Glaskolben in der blassblauen Flamme einer Bunsen-Lampe zu sieden, um sie zu schwärzen.

Ueber die Löslichkeit des Bromsilbers in Wasser bemerkt Stas: Das flockige und pulverige Bromsilber ist in reinem und mit Salpetersäure oder Schwefelsäure angesäuertem Wasser bei Temperaturen zwischen 0 Grad und 33 Grad C. unlöslich, dagegen über 33 Grad C. merklich löslich (jedoch in sehr geringer Menge). Das körnige Bromsilber ist nur bei Temperaturen über 50 Grad C. merklich löslich, wenn auch schwach.

---

1) Aehnliche Beobachtungen wurden mehrfach bei Herstellung photographischer Emulsion gemacht. (D. Verf.)

2) Es ist Thatsache, dass Bromsilber-Gelatineplatten anscheinend bald lufttrocken werden, aber trotzdem noch lange Feuchtigkeit zurückhalten, welche deren Zusammenkleben veranlasst. (D. Verf.)

Wenn man über 33 Grad C. hergestellte Lösungen von flockigem Bromsilber mit Lösungen von Bromkalium oder Silbernitrat versetzt, so trüben sie sich.

Von körnigem Bromsilber löst 1 Million g siedendes Wasser 3,5 g Bromsilber. Enthält das Wasser 1 Proc. Salpetersäure, so löst es die $1^1/_2$ fache Menge. Lässt man eine gesättigte Lösung von Bromsilber erkalten, so scheidet sich keineswegs alles Bromsilber aus. Die Lösung hält nach Art der übersättigten Lösungen eine gewisse Quantität des Bromsilbers zurück. Der Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Bromkaliumlösung oder von $^1/_{10}$ Silbernitratlösung der Chemiker veranlasst aber die sofortige Ausscheidung des Bromsilbers.

Stas constatirte ferner die geringe Löslichkeit des Bromsilbers in einer Lösung von essigsaurem Natron, und zwar schon in der Kälte. 1 Liter löst bei 15 Grad C. 0,0029 g Bromsilber, d. i. doppelt so viel als reines siedendes Wasser von körnigem Bromsilber aufzunehmen vermag. Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd lösen das Bromsilber etwas stärker (in 100 ccm 0,038 g AgBr), aber zersetzen dasselbe theilweise.

Die Angaben Stas' fanden durch die thermochemischen Untersuchungen Berthelot's[1]) neue Bestätigung. Berthelot untersuchte die Wärmeentwicklung, welche beim Entstehen der zwei schon längst bekannten Modificationen des Quecksilberjodides (der gelben und der rothen) frei wird. Er beobachtete hierbei, dass bei der Umwandlung der gelben in die rothe Modification eine Wärmeentwicklung von 3 Wärmeeinheiten stattfindet. Bezüglich des Jodsilbers fand er, dass dasselbe als amorpher Niederschlag in einer wenig beständigen Modification entsteht und nachträglich in einen stabileren amorphen Zustand übergeht. Wenn man nämlich Silbernitrat in Jodkalium (in Lösungen je 1 Aequivalent in Gramm pro 2 Liter) giesst, so werden nach 2 Minuten 26,9 Wärmeeinheiten frei, davon 21,1 schon nach der ersten halben Minute; der Rest von 5,7 Wärmeeinheiten entwickelt sich erst nach und nach. Giesst man Jodkalium in Silbernitrat, so werden schon nach einer halben Minute 26,9 Wärmeeinheiten frei. Auch aus Jodsilber-Jodkalium durch Wasser abgeschieden, scheint das Jodsilber nicht sogleich in stabilen Zustand überzugehen. Diese Erscheinungen rühren von der Veränderung des Zustandes her.

Nach einigem Stehen ergeben jedoch die Niederschläge stets dieselbe Lösungswärme (in Jodkalium oder Cyankalium), ob man nun stabiles, amorphes oder krystallisirtes nimmt. Die erwähnten thermischen Veränderungen zeigen sich nur im amorphen, nicht krystallisirten Jodsilber.

Gleiches gilt für Chlor-, Brom- und Cyansilber. Da Wärmeentwicklung bei der Entstehung von Polymerisationsproducten eintritt, so kann man auf eine Polymerisation oder jedenfalls auf eine Aenderung der chemischen Functionen dieser Verbindungen, je nach ihrer Darstellung, schliessen.

Die Existenz von krystallinischem und amorphem Brom- und Chlorsilber ergibt sich auch aus dem elektrischen Leitungswiderstande, sowie auch die Existenz von Doppelverbindungen der Silberhaloïde unter sich daraus hervorgeht.

Nach Kohlrausch[2]) liegt der Schmelzpunkt des Chlorsilbers über 485 Grad C. (nach Rodwell bei 451 Grad C.) und des Jodsilbers bei 450 Grad C. (nach Rodwell bei 527 Grad C.); das Gemisch von gleichen Aequivalenten von Chlorsilber und Jod-

1) Compt. rend. 1881. Bd. 93, S. 870; Phot. Corresp. 1882. S. 47.

2) Annalen der Physik und Chemie 1882. Bd. 253, S. 642.

silber schmilzt aber schon bei 260 Grad C. Chlor-, Brom- und Jodsilber leiten die Elektricität oberhalb der Schmelzpunkte sehr gut. Am besten leitet dann Chlorsilber, am schlechtesten Jodsilber; Bromsilber steht in der Mitte. Der Widerstand von Chlor- und Jodsilber nimmt beim Erstarren derselben sehr stark zu (wobei sie aus der amorphen in die krystallinische Modification übergehen) und steigt beim Abkühlen auf 20 Grad C. bis zu mehr als dem Millionenfachen des Anfangswerthes. Jodsilber dagegen ändert seinen Widerstand beim Erstarren (540 Grad C.) absolut nicht, sondern zeigt ein rapides Anwachsen desselben erst bei derjenigen Temperatur (145 Grad C.), bei der es aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht.

L. Chlorsilber ist gleichfalls in mehreren Modificationen von Stas beschrieben worden, welche sich wie jene von Bromsilber gruppiren lassen.

Von reinem Chlorsilber lösen sich 2 mg in 1000 ccm kochendem Wasser; Spuren von Salzsäure oder Silbernitrat fällen daraus Chlorsilber (Stas, dann Cooke[1]). Es ist leichter im Wasser löslich als Bromsilber, und die heiss gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten ein körniges Pulver aus, welches im Mikroskop sich als kleine Würfel darstellt.

Chlorsilber löst sich in Chlorammoniumlösung ziemlich leicht, weniger in Chlorkalium oder -natrium. In concentrirtem Ammoniak ist es leicht löslich, nämlich ungefähr 1 : 12. (Ueber Löslichkeit des Chlorsilbers in verschiedenen Lösungsmitteln vergl. Valenta, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 279.)

Erhitzt man Chlorsilber mit Ammoniakflüssigkeit in einer geschlossenen Röhre, so löst es sich reichlich und scheidet beim Erkalten blattförmige Krystallnadeln von Chlorsilberammoniak aus ($AgCl \cdot 2NH_3$), welche an der Luft und mit Wasser unter Ammoniakverlust sich zersetzen und sich am Lichte schwärzen[2]).

Es ist für das chemische Verhalten des Chlorsilbers nicht gleichgültig, ob es aus concentrirter oder verdünnter Silberlösung gefällt wird. Im ersteren Falle löst es sich leichter in Salzsäure[3]).

M. Jodsilber (AgJ) ist ein gelber Niederschlag, welcher sehr unempfindlich gegen Licht ist, sobald er mit überschüssigem Jodkalium gefällt wird, dagegen weit lichtempfindlicher, wenn Silbernitrat in Ueberschuss war. (Die Unterschiede kommen besonders im nassen und trockenen Collodionverfahren zur Geltung, wo man hauptsächlich mit Jodsilber arbeitet (s. den II. Band dieses „Handbuchs“).

Man kennt Jodsilber im krystallisirten und amorphen Zustande.

Jodsilber färbt sich mit Ammoniak blasser, indem es gebunden wird; in wässerigem Ammoniak löst es sich äusserst wenig, selbst in concentrirtem erst 1 : 2500. (Wallace und Lamont.) In Jodkaliumlösung, sowie Silbernitratlösung, löst es sich ziemlich reichlich unter Bildung von Doppelsalzen und wird durch viel Wasser wieder ausgeschieden (vergl. Bd. II, 2. Aufl. dieses „Handbuchs“, S. 234).

---

1) Jahresber. f. Chemie 1881. S. 300; Chem. News. Bd. 44, S. 234.

2) Terreil, Compt. rend. 1884. Bd. 98; Chem. Centralbl. 1884. S. 487.

3) Ruyssen und Varenne, Jahresber. f. Chemie 1881. S. 301.

II. Eigenschaften der wichtigsten löslichen Brom-, Chlor- und Fluorsalze.

A. Von Bromiden ist ausschliesslich das Bromkalium und Bromammonium in Anwendung.

Das Bromkalium (KBr) ist ganz luftbeständig. Es krystallisirt in farblosen oder weissen Würfeln, welche im Wasser leicht löslich sind.

Das Bromammonium (NH_4Br) bildet kleine weisse Krystalle, welche an der Luft feucht werden. Es zersetzt sich beim langen Kochen mit Wasser unter Verlust von Ammoniak und wird allmählich immer stärker sauer, wie der Verfasser nachgewiesen hat[1]); beim Bromkalium ist eine derartige Spaltung nicht nachweisbar.

Die Löslichkeit des Bromkaliums im Wasser ist so bedeutend, dass in dieser Richtung die Anwendung des Bromkaliums durchaus nicht beeinträchtigt wird. 1 Theil Bromkalium löst sich nämlich bei 15 Grad C. in 1,62 Theilen Wasser; 1 Theil Bromammonium in 1,29 Theilen Wasser[2]).

Sobald man in irgend einer Vorschrift das Bromkalium an Stelle des Bromammoniums verwenden will, muss statt 1 Theil Bromammonium 1,215 Theile Bromkalium genommen werden.

Beim Bromkalium hat man darauf zu sehen, dass es nicht alkalisch reagirt (in Folge einer Verunreinigung mit kohlensaurem Kali) und nicht stark mit Chlorkalium verunreinigt ist. Reines Bromkalium für photographische Zwecke wurde auf Anregung des Verfassers zuerst von der chemischen Fabrik des Dr. Schuchard in Görlitz, später auch von Schering in Berlin u. A. erzeugt und ist jetzt leicht zu beschaffen.

Bromammonium und Bromkalium verhalten sich in der Gelatine-Emulsion im Allgemeinen ziemlich ähnlich, so dass man beide mit Erfolg verwenden kann. Das Bromkalium hat den Vortheil, dass es luftbeständig ist, leichter krystallisirt und das-

1) Eder, Berichte der Akademie der Wissensch. in Wien 1880. Phot. Wochenbl. 1881. S. 74. Das Bromammonium spaltet (dissociirt) sich beim Erhitzen wässeriger Lösungen in Bromwasserstoff, welches in der Flüssigkeit bleibt und in Ammoniak, welches entweicht ($BrNH_4 = BrH + NH_3$); diese Spaltung ist schon bei 30 Grad C. merklich und steigert sich beim Sieden. Jedoch bilden sich schon bei $\frac{1}{2}$- bis einstündigem Sieden nicht mehr als 0,4 g Bromwasserstoffsäure aus 100 g Bromammonium.

2) Bekanntlich ist die Löslichkeit des Bromkaliums in Alkoholäther so gering (1 : 1200), dass dieses Salz in Collodion nicht verwendbar ist, worauf Verfasser in der Phot. Corresp. 1876. Bd. 13, S. 92 hinwies. Diese Thatsache mag ein Vorurtheil der Photographen gegen das Bromkalium überhaupt hervorgerufen haben, das bei der Benutzung wässeriger Lösungen ganz ungerechtfertigt ist. — (In der 2. Auflage von Eder's Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilber-Gelatine sind bei den Löslichkeitsziffern des Bromkalium und -ammonium Druckfehler unterlaufen, welche in die französische Ausgabe übergingen.)

selbe leichter rein herzustellen ist. Das Bromammonium gibt namentlich beim „Siedeprocess“ klarere Emulsionen und verhindert besser das Entstehen von Verschleierungen, weil während des Kochens der Gehalt an Bromwasserstoffsäure zunimmt, welcher schleierwidrig wirkt. Beim Emulsionsverfahren mit Silberoxydammoniak zieht der Verfasser Bromkalium vor.

Für Emulsionen, welche mittels Alkohol entwässert und zugleich von löslichen Salzen befreit werden sollen, ist die Anwendung von Bromammonium statt Bromkalium empfehlenswerth, worauf Verfasser schon im März 1881 hinwies[1]); die Ammoniumsalze sind nämlich viel löslicher in Alkohol als die Kaliumsalze; dies gilt sowohl für die Bromide, als die Nitrate. Namentlich das salpetersaure Kali ist in Alkohol viel schwerer löslich als das salpetersaure Ammoniak: 1 Theil salpetersaures Kali löst sich in 100 Theilen Alkohol, 1 Theil salpetersaures Ammoniak ist aber schon in 2 bis 3 Theilen Alkohol löslich.

Bromzink wurde versuchsweise verwendet; Brooks[2]) erhielt gute Resultate, Abney[3]) bald gute, bald schlechte.

Verunreinigung der Bromsalze. Die Bromsalze kommen verunreinigt mit Chlorsalzen etc. im Handel vor. Jubert[4]) fand Bromkalium, welches nur 83 Proc. KBr, und Bromammonium, welches nur die Hälfte NH_4Br (neben schwefelsaurem Ammoniak) enthielt. Way[5]) fand Bromkalium, welches 3 Proc. Chlorkalium, Abney[6]) sogar solches, welches 25 bis 30 Proc. Chlorkalium enthielt. Bromammonium kann auch mit salpetersaurem Ammoniak verunreinigt sein. Enthält Bromkalium bromsaures Kali, so entsteht nach Zusatz von Salzsäure Gelbfärbung durch Freiwerden des Brom.

B. Chloride. Von den Chloriden ist zur Darstellung von Chlorsilber-Gelatine hauptsächlich Chlorammonium (NH_4Cl) und Chlornatrium (NaCl), seltener Chlorkalium in Gebrauch.

Beide sind leicht in reinem Zustande zu bekommen. Reines Chlornatrium ist auch das im Handel in grossen wasserhellen Krystallen vorkommende Edelsalz oder Sal gemmae.

C. Jodide. Meistens wird nur das Jodkalium (KJ), welches am sichersten in reinem Zustande zu erhalten ist, für Gelatine-Emulsionen verwendet[7]).

D. Fluoride. Fluornatrium, neben Bromkalium zur Darstellung von Emulsion, wurde von Prof. Husnik empfohlen, um sehr kräftig arbeitende Emulsionen für Strichreproductionen zu erhalten, es fand jedoch keine weitere Verwendung.

---

1) Bull. de l'Assoc. Belge Phot. 1883. Bd. 9, S. 134.

2) Brit. Journ. of Phot. 1883. S. 203.

3) Phot. News. 1883. S. 122.

4) Bull. de l'Assoc. Belge Phot. 1884. S. 271.

5) Chemiker-Zeitung. 1882. S. 1319.

6) Phot. News. 1884. S. 337, 350.

7) Jodbaryum, statt Jodkalium, fügte Harris in kleiner Menge bei der Herstellung von Bromjod-Emulsion bei (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 507).

III. Das Ammoniak.

Das Ammoniak (NH_3) kommt in wässeriger Lösung („Aetzammoniak, Ammoniakflüssigkeit oder Salmiakgeist“) zur Anwendung.

Die Stärke des Ammoniaks soll genau bekannt sein. Es ist dies ein Umstand von grosser Wichtigkeit.

Ammoniak will sowohl in der Emulsion als im Entwickler subtil behandelt werden; etwas zu viel kann alles verderben. Man bedenke aber, dass der Gehalt des käuflichen Ammoniaks häufig um das Zwei- bis Dreifache differirt.

Verfasser benutzt nur Ammoniak von der Dichte 0,91 bei 17 Grad C., welches auch in den Apotheken officinell ist.

Tabelle über den Gehalt an Ammoniak in der wässerigen Lösung und die specifischen Gewichte der letzteren bei + 14 Grad C. von Carius.

Spec. Gewicht	Proc. Ammoniak	Spec. Gewicht	Proc. Ammoniak	Spec. Gewicht	Proc. Ammoniak	Spec. Gewicht	Proc. Ammoniak
0,8843	36,0	0,9052	27,0	0,9314	18,0	0,9631	9,0
0,8864	35,0	0,9178	26,0	0,9347	17,0	0,9670	8,0
0,8885	34,0	0,9106	25,0	0,9380	16,0	0,9709	7,0
0,8907	33,0	0,9133	24,0	0,9414	15,0	0,9749	6,0
0,8929	32,0	0,9162	23,0	0,9449	14,0	0,9790	5,0
0,8953	31,0	0,9191	22,0	0,9484	13,0	0,9831	4,0
0,8976	30,0	0,9221	21,0	0,9520	12,0	0,9873	3,0
0,9001	29,0	0,9251	20,0	0,9556	11,0	0,9915	2,0
0,9026	28,0	0,9283	19,0	0,9593	10,0	0,9959	1,0

Beim Stehen an der Luft entweicht aus der wässerigen Ammoniakflüssigkeit allmählich das gasförmige Ammoniak, namentlich bei höherer Temperatur. Deshalb sinkt der Ammoniakgehalt des in schlecht verschlossenen Flaschen aufbewahrten „Salmiakgeistes“ allmählich und das Präparat verliert an Wirksamkeit. Die Bestimmung der Dichte gibt an der Hand der vorstehenden Tabelle ein sicheres Urtheil über die Stärke (Procentgehalt an Ammoniak) der wässerigen Ammoniakflüssigkeit.

DRITTES CAPITEL.

ENTSTEHUNG VON BROMSILBER-, JODSILBER- UND CHLORSILBER-EMULSION. — UNREIFE EMULSIONEN.

Vertheilt man Bromsilber in geeigneter Weise in einer wässerigen Lösung von Gelatine, so bildet es hierbei eine anfangs fast klare, schwach opalisirende, später milchige Flüssigkeit, welche die Bromsilberpartikelchen in einem Zustande hoher Feinheit suspendirt enthält und durch poröse Filter, ja sogar mehrfache Schichten von Waschleder filtrirt werden kann, ohne dass das Bromsilber zurückgehalten würde. Diese Mischung von feinvertheiltem, suspendirtem Bromsilber mit Gelatine nennt man „Bromsilber-Gelatine-Emulsion".

Die photographischen Eigenschaften, die Lichtempfindlichkeit, die Feinheit des Kornes, die Transparenz der Emulsion hängen von der molecularen Vertheilung des Bromsilbers, respective von dessen Herstellungsart ab. Hierauf wurde schon bei der Besprechung der verschiedenen Modificationen des Bromsilbers hingewiesen (s. S. 14).

Reines, ultraviolettempfindliches Bromsilber. Reines Bromsilber gibt photographische, entwicklungsfähige Bilder, wie V. Schumann gezeigt hat. Ueberzieht man Glasplatten mit ganz dünnen Gelatinelösungen und lässt darauf fein zertheiltes, frisch gefälltes Bromsilber absetzen, so gibt dieses eine genügend zusammenhängende Schicht; diese gibt beim Belichten und Hervorrufen photographische Bilder, indem die Unterlage von Gelatine als Sensibilisator wirkt. Diese Schichten haben allerdings nicht die Gleichmässigkeit und regelmässige Empfindlichkeit, wie Gelatine-Emulsionen (Bromsilber einverleibt in der Gelatinemasse) und finden keine Verwendung in der photographischen Praxis. Dagegen leisten sie für die Spectrumphotographie vom brechbarsten Ultraviolett (jenseits $\lambda = 220$) die grössten Dienste, weil Gelatine eine starke Absorption für das brechbarste Ultraviolett ausübt und den Zutritt desselben zum Bromsilber hindert (V. Schumann[1]).

---

1) Sitzungsberichte d. K. Akad. d. Wissensch. Wien. — Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 67 u. 373; 1895. S. 198.

Colloïdale Lösungen in Gelatine. — Colloïdales und „unreifes“ Bromsilber in Gelatine-Emulsionen.

Gelatine (auch Gummi) enthält viele amorphe Körper colloïdal gelöst. Lobry de Bruyns zeigte, dass gelöste Gelatine nicht nur Chlor-, Brom- und Jodsilber, sondern auch Silberchromat, Bleijodid, Kupferferrocyanid, Sulfate und Hydroxyde der schweren Metalle etc. durchsichtig vertheilt erhält, und auch beim Abkühlen durchsichtige Gallerten gibt, die allerdings bei auffallendem Lichte eine innere Reflexion oder Fluorescenz zeigen. Es bilden sich hierbei wahrscheinlich mikroskopisch unsichtbare Theilchen von äusserst geringer Grösse, zwischen derjenigen der Molecüle und der mit den stärksten Vergrösserungen noch sichtbaren Partikelchen. Man darf annehmen, dass die Vertheilung der Substanz in Gelatine sich der der gelösten Körper in Wasser nähert. Die Bildung von colloïdalem Silber (von Carey Lea in wässeriger Lösung zuerst hergestellt) findet in Gelatine mit Silbernitrat schon unter dem Einflusse des Lichtes statt. — Krystallinische Körper kann man nicht in Gelatine colloïdal gelöst erhalten (Zeitschr. f. physik. Chemie 1899. Bd. 29, S. 563).

Mischt man Silbernitrat- und Bromkaliumlösung bei Gegenwart von Gelatine oder ähnlichen Substanzen (Eiweiss, Stärke, Agar, Gummi etc.), so verläuft der Fällungsprocess des Bromsilbers langsam (vergl. S. 14). Es entsteht anfangs kein Niederschlag von Bromsilber, sondern die Flüssigkeit wird nur opalisirend und ist in dünnen Schichten ganz durchsichtig[1]). Ist die Temperatur beim Mischen möglichst niedrig,

---

1) Diese Beobachtung theilte zuerst Monckhoven (Phot. Mittheil. 1879. Bd. 10, S. 174), später Gaedicke (Photogr. Wochenbl. 1890. S. 413; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 388; 1895. S. 103 u. 208) mit; ältere Versuche hatten schon gezeigt, dass Gelatine die Fällung des Brom- und Chlorsilbers, was Hardwich 1860 wusste, beträchtlich hindert. Dies zeigen deutlich die Versuche, welche Hr. Hecht auf Veranlassung des Verfassers anstellte (Bull. Assoc. Belge Phot. 1881. S. 19). Es wurde reines Chlornatrium und Gelatine in Wasser gelöst und dann so viel Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte zugefügt, bis eine Trübung entstand. Es ergab sich:

100 Th. einer Lösung von	1 Proc. Chlornatrium	lösten	bei	35° C. 0,00954	Th. Chlorsilber,
100 „ „ „ „	1 Proc. Chlornatrium + 1 Proc. Gelatine	„	„	35° C. 0,59763	„ „
100 „ „ „ „	1 Proc. Bromkalium	„	„	35° C. 0,01099	„ Bromsilber,
100 „ „ „ „	1 Proc. Bromkalium + 1 Proc. Gelatine	„	„	35° C. 0,05950	„ „

Daraus geht hervor, dass Gelatine die Fällung beträchtlicher Mengen Chlor- oder Bromsilber hindert, welche somit colloïdal gelöst in der Masse bleiben. Beim Abkühlen und langen Stehen scheidet sich eine minimale Quantität der gelösten Silbersalze ab.

so dass die zugesetzte Gelatine gerade noch flüssig bleibt (ca. 30 Grad C.), so bleibt die Emulsion in diesem Zustande ziemlich lange, wird aber nach $^1/_4$ oder $^1/_2$ Stunde allmählich undurchsichtiger und allmählich bildet sich eine milchige Trübung von immer gröber werdenden Bromsilberpartikelchen.

Das unter günstigen Verhältnissen anfänglich nur sehr schwach trübe Gemisch von Silbernitrat, Bromkalium und Gelatine erweckt bei dem Beschauer den Anschein, als ob das Silber- und Bromsalz nicht sofort sich umsetzen, sondern beide nebeneinander (als Lösungen) existiren würden. Die langsam sich einstellende Trübung macht den Eindruck, als ob die Vereinigung von Brom mit Silber zu dem bekannten Bromsilberniederschlage nur verzögert erfolgen würde. Diese von J. Gaedicke in der That ausgesprochene Annahme wurde aber von E. Cohen[1]) widerlegt; letzterer zeigte (auf Grund von Experimenten über die specifische elektrische Leitfähigkeit solcher Gemische), dass sich Silbernitrat und Bromkalium auch bei Gegenwart von Gelatine sofort nach der Gleichung

$$AgNO_3 + KBr = KNO_3 + AgBr$$

umsetzen.

Die bei niedriger Temperatur frisch gemischte, stark durchscheinende (nur schwach opalisirende) Bromsilber-Gelatine-Emulsion enthält also quantitativ complet umgesetztes Bromsilber, welches colloïdal gelöst ist.

Diese Emulsionen sind die verhältnissmässig kornlosesten, in dünnen Schichten transparentesten Bromsilber-Emulsionen, welche man herstellen kann, und sind äusserst wenig lichtempfindlich (mehr als hundertmal bis tausendmal unempfindlicher als gewöhnliche photographische Bromsilber-Gelatineplatten des Handels).

Zusätze, wie Ammoniak, überschüssiges lösliches Alkalibromid, bringen übrigens auch einen geringen Theil des in Niederschlagsform bereits ausgeschiedenen Bromsilbers in wahrhaftige Lösung. Ammoniak löst bekanntlich etwas Bromsilber auf (S. 12). Die unter Zusatz von Ammoniak hergestellte Bromsilber-Gelatine enthält also gelöstes Bromsilber: sie gibt aber trotzdem an Wasser kein Silber ab, folglich scheint das gelöste Bromsilber von der Gelatine hartnäckig festgehalten zu werden und in der Emulsion zu verbleiben. Durch den Ammoniakzusatz wird die Empfindlichkeit um einen merklichen Grad, insbesondere aber die Intensität und Kraft der mit solcher Emulsion erzeugten Negative gesteigert (s. unten).

Abney machte im April 1881 auf das Lösungsvermögen der Alkalibromide für Bromsilber aufmerksam; er vergleicht diese Wirkung sogar mit jener des Ammoniaks. Er bemerkt, dass wohl das Bromkalium nicht so viel Bromsilber löst als Ammoniak (vergl. S. 13).

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 103.

I. Darstellung, Eigenschaften und Verwendung der feinkörnigen, wenig empfindlichen („unreifen") Bromsilber-Gelatine.

Die erste Anregung zur photographischen Verwendung der feinkörnigen, unreifen Bromsilber-Gelatine rührt von J. Gaedicke her (Phot. Wochenbl. 1890. S. 413; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 388; 1895. S. 208). Ganz frisch, bei thunlichst niedriger Temperatur gemischte Emulsion ist opalisirend, in durchfallendem Lichte rothgelb. Das Product enthält colloïdales Bromsilber, welches aber allmählich zu sehr feinen Niederschlägen sich zusammenballt. Erwärmen auf 50 bis 100 Grad C., Zusatz von etwas Ammoniak oder Ammoniakcarbonat bringen das Bromsilber zum rascheren Zusammenballen, indem es sich allmählich zu einem äusserst feinen Pulver oder feinen Körnchen zusammenballt (wahrscheinlich das „feinvertheilte pulverige, respective körnige Bromsilber" nach Stas, s. S. 15; vergl. ferner „Reifen der Emulsion" S. 55).

Die nunmehr entstehende milchige, stark trübe Flüssigkeit ist in dünnen Schichten in der Durchsicht blutroth und weist sehr feine Bromsilberpartikelchen auf. Unterbricht man den Process durch Abkühlen und Erstarren der Gelatine-Emulsion, wäscht die Gallerte und überzieht (nach neuerlichem Schmelzen derselben) damit Glasplatten, so erhält man wenig empfindliche Schichten, welche aber sehr dichte Negative geben. Die Farbe des durch den Entwickler reducirten Silbers ist röthlich, entsprechend dem rothen Schein der Emulsion (Gaedicke). Das Korn ist sehr fein, und man kann solche Platten zur Herstellung von Diapositiven oder zur Reproduction von Strichzeichnungen verwenden.

Weiteres Erwärmen oder Behandeln mit Ammoniak macht die Emulsion empfindlicher, das Korn gröber, und man erhält hochempfindliche Emulsionen, welche den gewöhnlichen Trockenplatten des Handels entsprechen.

Die feinstkörnigen, wenn auch höchst unempfindlichen Emulsionen, sogenannte „völlig unreife Bromsilber-Emulsionen", verwendet man zu Lippmann's Methode der Photographie in natürlichen Farben[1]), denn bei diesem Processe verlangt man vor allem Emulsionsschichten, welche zufolge der grössten Feinheit der Bromsilberpartikelchen thunlichst durchsichtige, homogene Schichten geben. Gute Vorschriften für die Herstellung derartiger Emulsion rühren von E. Valenta[2]),

1) Vergl. E. Valenta, Die Photographie in natürlichen Farben, 1894. — R. Neuhauss, Die Farbenphotographie nach Lippmann's Verfahren, 1898. — Schütt, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 421.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 448; 1895. S. 504.

Lumière[1]), Neuhauss[2]), Lippmann (1899) und Gaedicke (s. unten) her.

Nach Valenta bereitet man sich in der Wärme zwei Lösungen:

A. 10 Th. Gelatine, 300 Th. Wasser und 6 Th. Silbernitrat.

B. 20 Th. Gelatine, 300 Th. Wasser und 5 Th. Bromkalium.

Die Lösungen werden auf 35 Grad C. abgekühlt und in der Dunkelkammer die Lösung A allmählich in B gegossen, wobei eine schwach opalisirende Flüssigkeit entsteht. Die Flüssigkeit wird mit einem geeigneten Farbensensibilisator versetzt, z. B. auf je 100 ccm Emulsion 1 bis 2 ccm alkoholische Cyaninlösung (1 : 500) und 1 bis 2 ccm Erythrosinlösung (1 : 800) (nach Valenta); dann durch Hanf filtrirt und auf Glasplatten dünn gegossen. Man lässt erstarren, wäscht während circa 10 Minuten in fliessendem Wasser und trocknet. — Wird die Emulsion nicht rasch verarbeitet, so ballt sich das Bromsilber zusammen, die Emulsion wird trüber und liefert minderwerthige Platten, welche die Farben beim Lippmann'schen Photochromieprocess nicht mehr genügend brillant wiedergeben.

Lippmann stellt für seine Methode der Photochromie eine geeignete, ziemlich silberarme Bromsilber-Emulsion folgendermaassen her (Bull. Soc. franç. 1899. Nr. 4; Phot. Mitth. Bd. 36, S. 120): In 100 ccm Wasser werden 4 g Gelatine gelöst, dann 0,53 g Bromkalium zugesetzt, dann 6 ccm einer alkoholischen Cyaninlösung (1 : 500) und 3 ccm einer alkoholischen Lösung von Chinolinroth (1 : 500) beigemischt. Das Gemisch wird auf eine Temperatur von 40 Grad C. (nicht höher) gebracht und in der Dunkelkammer 0,75 g gepulvertes trockenes Silbernitrat zugesetzt, 1 bis 2 Minuten lang gerührt, bis alles gelöst ist, durch Glaswolle filtrirt und auf Glasplatten, welche etwas lauwarm sein müssen, gegossen (ähnlich wie Collodion). Man lässt die Platten auf einer horizontalen Marmorplatte erstarren, befeuchtet sie mit Alkohol und wäscht eine halbe Stunde in fliessendem Wasser, wonach man trocknet. Die Platten sind lange haltbar.

Vor dem Gebrauche wird die empfindliche Schicht mit einer Lösung von 100 g Alcohol absolut., 0,5 g Silbernitrat und 0,5 g Eisessig übergossen; man lässt abtropfen, trocknet und muss die Platte noch am selben Tage verbrauchen, weil sie sich bei Gegenwart von Silbernitrat nicht hält. — Nach der Belichtung wäscht man mit Wasser, entwickelt mit Pyrogallol-Ammoniak und fixirt mit Cyankalium.

Fast kornlose opalisirende Bromsilber-Emulsion nach Gaedicke (Privatmittheilung).

Gaedicke verwendet hierzu harte Gelatine von Stoess & Co. in Ziegelhausen bei Heidelberg.

Die nachfolgenden Mengen beziehen sich auf ein Quantum von 2 Liter Emulsion.

I.	Wasser	400 ccm	II. a) Wasser	280 ccm
	Gelatine	20 g	Gelatine	20 g
	Bromkalium	13 g	b) dest. Wasser	120 ccm
	Chlorkalium	0,4 g	Silbernitrat	20 g

Die Gelatine wird nach dem Aufquellen in dem Wasser gelöst, die Haloïdsalze hinzugefügt und auf 37 Grad C. abgekühlt.

Man kann statt 14 g Bromkalium auch 11,5 g Bromammonium verwenden.

Die Gelatine wird in dem Wasser gelöst und auf 37 Grad abgekühlt. Die kalte Silbernitratlösung wird unter Rühren in die Gelatine gegossen. Umgekehrt würde eine Ausscheidung erfolgen.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 450; 1897. S. 27.

2) Neuhauss, Die Farbenphotographie nach Lippmann's Verfahren. 1898.

Die Mischung II wird zu der Lösung I gegossen und gut geschüttelt. Man lässt 24 Stunden stehen und drückt unter Wasser durch groben Tüll, so dass die Gallerte in Nudeln verwandelt wird. Die Nudeln werden 1 Stunde in fliessendem Wasser gewaschen, bei 40 Grad C. geschmolzen und dann noch 60 g Gelatine, die vorher geweicht und geschmolzen ist, hinzugefügt. Man setzt nun 200 ccm Alkohol zu und verdünnt mit Wasser auf ein Volumen von 2 Litern, worauf filtrirt wird. Die Emulsion ist nun gussfertig.

Diese Emulsion ist eine reine Bromsilber-Emulsion, da Bromkalium und Silbernitrat genau im äquivalenten Verhältniss verwendet sind. Die kleine Menge Chlorkalium ist nur zugefügt, um einen etwaigen Wägefehler beim Silbernitrat auszugleichen, so dass in keinem Falle ein Ueberschuss von Silbersalz vorhanden ist, weil dadurch Schleier entstehen würde.

Diese Emulsion ist sehr unempfindlich gegenüber der gereiften körnigen Bromsilber-Emulsion, aber man kann ihre Empfindlichkeit ausserordentlich erhöhen und sie zugleich farbenempfindlich machen, wenn man ihr wenige Procente einer zweiprocentigen Erythrosinsilberlösung zusetzt. Immerhin ist auch nach diesem Zusatz ihre Empfindlichkeit nur $^{1}/_{600}$ von der einer hochempfindlichen Bromsilber-Emulsion.

Die Emulsion, auf Glasplatten gegossen, trocknet ganz klar, nur mit einer leichten Opalescenz ein und ist vortrefflich verwendbar für das Lippmann'sche Farbenverfahren, wenn man der Emulsion noch etwas Cyaninlösung zusetzt.

Die Lippmann'sche Photochromie kommt durch Wirkung von stehenden Lichtwellen zu Stande, welche sich beim Durchgange des Lichtes durch feinstkörnige, durchsichtige Schichten von Bromsilber-Gelatine oder dergl. und Reflexion von einer Quecksilberschicht bilden. Für das Zustandekommen stehender Lichtwellen ist ausreichende Durchsichtigkeit, aber nicht vollkommene Kornlosigkeit der Schichte[1]) nothwendig, wie Otto Wiener (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 59) gezeigt hat.

Für die Zwecke der Diapositiv- und Reproductions-Bromsilberplatten verwendet man wohl keine gänzlich unreifen Emulsionen, weil diese allzu geringe Empfindlichkeit besitzen, deshalb mischt man nicht bei ganz niedrigen Temperaturen, lässt absichtlich einige Zeit bei ungefähr 50 Grad C. stehen, bringt die Emulsion zum Erstarren, wäscht sie und schmilzt sie neuerdings, um damit Glasplatten zu überziehen. Bei diesen Operationen wird die Emulsion mehr opak, das Bromsilberkorn wird merklich grösser; Korngrösse und Empfindlichkeit erreichen aber hierbei nur ein bescheidenes Maass.

Gaedicke erwähnte zuerst (Phot. Wochenbl. 1890. S. 413), dass sehr unempfindliche, nahezu durchsichtige Emulsionen mit verschiedenen Entwicklern grünschwarze, röthliche bis sepiabraune Bilder geben,

1) Die in früherer Zeit von mehreren Seiten gestellte Anforderung der Kornlosigkeit der Schicht ist somit für die Theorie des Lippmann-Processes nicht maassgebend; in der That gelingt mit Korngrössen von 0,0003 mm die Herstellung Lippmann'scher Photochromien, ohne dass man aus dieser Beobachtung einen Einwand gegen die Theorie der Photochromie nach Zenker-Lippmann herleiten darf. (Wiener, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 59.)

welche im Rhodangoldbade sich gut tonen lassen; er empfahl sie für Diapositive, Mikrophotographien etc.[1])

Solche unreife Bromsilber-Gelatineplatten kommen für Zwecke der Scioptikonprojection in den Handel[2]), obschon sich die Chlorbromsilber-Gelatineplatten, sowie Chlorsilberplatten durch wärmere Töne und eine grössere Anzahl verschiedenartiger Farbennuancen auszeichnen.

II. Ueber die Bildung und das Verhalten der verschiedenen Modificationen des Bromsilbers in reifer photographischer Emulsion.

Die gewöhnlichen photographischen Emulsionen enthalten kein colloïdales, durchsichtiges, sondern opakes, pulverig oder körnig zusammengeballtes Bromsilber in den von Stas beschriebenen Modificationen. Bei Gegenwart von Gelatine oder anderen Substanzen, welche die Viscosität der wässerigen Lösungen erhöhen, verläuft der Fällungsprocess des Bromsilbers etwas anders, als aus rein wässerigen Lösungen. Fällt man wässerige Silbernitratlösung mit wässeriger Bromkaliumlösung, so entsteht ein grossflockiger Niederschlag (s. S. 15), welcher sich leicht zu Boden setzt. Dieser Niederschlag kann durch andauerndes Schütteln mit warmer Gelatinelösung zu einer feinen milchigen Emulsion vertheilt werden. Wesentlich leichter gelingt die Emulsification, wenn gleich zu Beginn des Mischens von Brom- und Silbersalz Gelatine zugegen war.

Fällt man Bromsilber aus kalten wässerigen Lösungen ohne Gelatine etc., so erhält man einen compacten groben Niederschlag, welcher sich leicht auf dem Filter auswaschen lässt. Trägt man ihn in eine warme Gelatinelösung ein und schüttelt, so vertheilt er sich zu einer feinen Emulsion. Unter diesen Umständen verhält sich das Bromsilber verschieden, je nachdem es bei Gegenwart von überschüssigem löslichen Bromid oder von Silbernitrat gefällt wurde; der Unterschied ist bemerklich, selbst wenn das Bromsilber noch so sorgfältig gewaschen wurde.

Das mit Silbernitratüberschuss gefällte und dann gewaschene Bromsilber ist nach seiner Emulsificirung in Gelatine ein wenig (allerdings unbedeutend) empfindlicher und etwas kräftiger arbeitend, als das mit Bromidüberschuss gefällte. Eine solche Emulsion wird beim fortgesetzten Erwärmen (Digeriren) auf 30 bis 40 Grad C. allmählich in ihren photographischen Eigenschaften verbessert, indem sie kräftigere Negative gibt. Die Negative sind nach 24stündiger Digestion sehr dünn, nach zwei Tagen

1) Vergl. auch Dr. Miethe, Ueber Anwendung feinkörniger Gelatine-Emulsion für Miniaturphotographie (Phot. Wochenbl. 1890. S. 182 u. 189; Phot. Nachrichten. 1890. S. 425). Bemerkenswerth ist, dass Dr. Miethe Triäthylamin der Emulsion (an Stelle von Ammoniak) beimischt.

2) In England erzeugte man zuerst Diapositivplatten für Projectionsapparate mittels unreifer Bromsilber-Gelatine; in Deutschland wendete C. Günther in Berlin dieses Verfahren mit Erfolg an (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 426).

wesentlich besser, und die Intensität steigt bis zum sechsten Tage[1]). Es scheint somit die Gelatine einen chemischen Einfluss auf den Reifeprocess des Bromsilbers auszuüben. Zugleich wird das Korn vergröbert. Bis jetzt ist es auf diesem Wege nicht gelungen, so empfindliche Platten herzustellen, als es durch Emulsificirung bei Gegenwart der Gelatine möglich ist.

Fällt man ammoniakalische Silbernitratlösung mit Bromammonium in blosser wässeriger Lösung, so erhält man ein sehr feines Bromsilber, welches, zur Gelatine gefügt, wohl eine sahnige Emulsion gibt, aber weniger empfindlich als Bennett'sche Emulsion ist[2]).

Das grossflockige Bromsilber ist photographisch unbrauchbar, weil es keine gleichmässigen Schichten gibt und höchst unempfindlich ist. Eder und Tóth hatten ein derartiges grossflockiges Bromsilber in Glycerin sogar auf 100 Grad C. durch mehr als eine halbe Stunde erhitzt, und es war (nach Gelatinezusatz) bei einer mit Eisenoxalat entwickelten Probe noch viel unempfindlicher als die unempfindlichste „nicht gereifte“ feinpulverige Emulsion[3]).

Erwärmt man das bei niedriger Temperatur erhaltene grossflockige Bromsilber mit Gelatine auf 50 bis 60 Grad C., so vertheilt sich dasselbe aber in den meisten Fällen und gibt eine sehr feine Emulsion. Reagirt das Gemisch sauer, so erfolgt (wie erwähnt) die feine Zertheilung langsamer, als bei Gegenwart von etwas Ammoniak.

Ueber die Steigerung der Empfindlichkeit von Bromsilber-Gelatine durch das „Reifen“ s. S. 53.

III. Bildung von Jodsilber-Gelatine-Emulsion.

Jodsilber emulsificirt sich in Gelatinelösungen nur dann befriedigend, wenn viel Gelatine zugegen ist; in dünnen Lösungen scheiden sich viel Flocken aus (vergl. das ähnliche Verhalten in Collodion, Bd. II dieses „Handbuchs“). Spritzt man jedoch die Silberlösungen mittels einer Spritzflasche in dünnem Strahl ein oder fügt sowohl zum Jodkalium als auch zum Silbernitrat vor dem Mischen Gelatine, so erhält man feine Emulsionen.

Nach Schumann ist der blassgelbe Niederschlag, wie er beim Fällen von Silbernitrat mit überschüssigem Jodkalium entsteht, langsamer in Fixirnatron löslich, als der dunklere mit Silbernitratüberschuss gefällte; in Form von Gelatine-Emulsion sind jedoch beide gleich langsam löslich[4]).

1) Dr. Székely, Phot. Corresp. 1880. Bd. 17, S. 46.
2) Fabre, Phot. Mitth. 1880. Bd. 16, S. 254.
3) 1880 in der ersten Auflage dieses Buches, S. 9, zuerst mitgetheilt.
4) Phot. Wochenbl. 1884. S. 321.

Jodsilber-Gelatine ist gegenüber gewöhnlichem Tageslichte wenig empfindlich. Die brechbarsten ultravioletten Strahlen von der Wellenlänge circa 2000 bis 1850 wirken jedoch auffallend kräftig (Schumann, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 357).

Jodsilber-Emulsionen finden in der Photographie keine Verwendung, wohl aber kleine Zusätze von Jodsilber zu Brom- oder Chlorbrom-Emulsionen (s. unten).

IV. Bildung von Chlorsilber-Gelatine-Emulsion.

Chlorsilber bildet bei Gegenwart von Gelatine nicht selten flockige Niederschläge, und es bedarf ziemlich viel Gelatine, um die Flüssigkeit so dickflüssig zu machen, dass feine Emulsionen entstehen. Es emulsificirt sich also schwerer als Bromsilber.

Bei Gegenwart von Ammoniak bilden sich leicht feine Chlorsilber-Emulsionen.

Meistens sind Chlorsilber-Gelatineschichten nach dem Trocknen sehr stark transparent; trotzdem geben sie kräftige Bilder (s. unten).

VIERTES CAPITEL.

DIE EIGENSCHAFTEN UND WAHL DER GELATINE-SORTEN.

I. Einfluss und Wahl der Sorte der Gelatine für die Herstellung von Emulsionen.

Die Gelatine übt einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Emulsion aus; nicht allein durch ihre Consistenz, sondern durch ihre chemische Individualität selbst (vergl. Cap. VII, S. 72).

Es verträgt das Bromsilber nicht mit jeder Gelatinesorte ein längeres Kochen oder Digeriren mit Ammoniak (s. S. 58, 61 u. 69), und es gibt gewisse schlechte Gelatinesorten, welche nach kurzer Digestion das Bromsilber zersetzen und Schleier hervorbringen[1]).

Aber es verhalten sich auch klar und gut arbeitende Gelatinesorten verschieden. Hauptsächlich hängt dies davon ab, ob die Gelatine „hart" ist, d. i. rasch erstarrt und eine feste Gallerte gibt, womit meistens langsameres Anquellen in wässerigen Flüssigkeiten verbunden

1) Gelatinesorten, welche grössere Mengen von reducirenden Nebenbestandtheilen enthalten, färben auch Silberoxydammoniak beim Erwärmen dunkel (Reduction von Silber). H. W. Vogel empfahl als Vorprobe: Auflösen der Gelatine in 10 Theilen Wasser und Erhitzen mit Silberlösung 1 : 10, welcher bis zur Wiederauflösung des Niederschlages Ammoniak zugesetzt wurde. Färben sich die Gelatineproben damit gelb bis braun, so sind sie zur Herstellung ammoniakalischer Bromsilber-Emulsion unbrauchbar, weil die Platten schleierig arbeiten und auch geringere Haltbarkeit besitzen (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 496. — [Diese Probe gibt nur einen approximativen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Qualität der Gelatine für Emulsionszwecke, ist aber keineswegs entscheidend. Beim Arbeiten im Fabriksbetriebe muss man Stichproben verschiedener Fabrikationsnummern aus den Gelatinefabriken kommen lassen, vergleichende Versuche mit der Bromsilber-Emulsionirung selbst machen und von der besten Sorte grössere Vorräthe anschaffen, wie dies z. B. auch Lichtdruckanstalten für ihre Zwecke thun. E.]

ist, oder ob sie „weich“ ist, d. h. also die entgegengesetzten Eigenschaften hat[1]).

Eine harte Gelatine gestattet im Allgemeinen ein leichteres und rascheres Arbeiten, insbesondere im Sommer, weil die Emulsion selbst bei heissem Wetter auf den Platten rasch erstarrt, ferner weil die Schichten fester am Glase haften und nach dem Fixiren nicht so leicht abschwimmen, als wenn man weiche Gelatine nimmt.

Diese Vortheile sind sehr belangreich. Erst seit der Erfindung sehr harter Gelatinesorten, welche die Gelatinefabrik zu Winterthur in der Schweiz (vormals G. Simeons) zuerst nach den Angaben Eder's im Frühjahre 1881 herstellte und auch von Heinrichs, Drescher u. A. in guter Qualität erzeugt wird, können in warmem Klima auch ohne besondere Vorsichtsmaassregeln Emulsionsplatten mit Sicherheit erzeugt werden. Die harte Gelatine fand zuerst in Deutschland, dann in Frankreich und im Anfange 1882 in England allgemeinen Eingang.

Die harte Gelatine hat aber neben ihren Vorzügen auch ihre Nachtheile, welche man genau kennen soll, sobald man mit ihr arbeitet.

Die harte Gelatine gibt leichter Schlieren; weiche, z. B. Nelson-Gelatine, erlaubt leichter die Herstellung reiner Platten, auch in ungeübten Händen. Dieser Fehler verschwindet, wenn man die harte Gelatine verdünnter nimmt (s. Cap. „Fehler“) oder ihr etwas weiche Gelatine zusetzt.

Die mit harter Gelatine hergestellten Bromsilberplatten entwickeln sich langsamer. Der Einfluss der harten Gelatine ist jedoch nur ein mechanischer. Solche Platten lassen sich aber mit jeder gewünschten Intensität entwickeln, wenn man sie zuvor durch eine Viertelstunde in kaltem Wasser weicht und entweder dann wieder trocknet oder sofort entwickelt[2]). Die langsame Entwicklung kann aber sofort durch den Zusatz einer in kaltem Wasser löslichen Substanz zur Gelatine-Emulsion, welche also dem Entwickler die Poren der Schicht öffnet, z. B. Zucker, ausgeglichen werden.

In diesen Verhältnissen liegt der Grund, dass manche Praktiker zur Herstellung der Gelatine-Emulsion nicht ausschliesslich harte Gelatine

---

1) Die Fabriken erzeugen „harte Gelatine“ durch gute Wahl des Rohmaterials, sorgfältiges Behandeln beim Sieden der Gelatine, wobei man vermeidet, durch übermässig langes oder schnelles Erhitzen die Gallerte zu zersetzen; mitunter findet man in „harter Gelatine“ etwas Alaun, wodurch die Gallerte mehr Festigkeit erhält. Zu viel Alaun ist schädlich (s. Cap. IV, S. 46). Gelatine, welche während der kalten Jahreszeit fabricirt wird, ist besser als die während heisser Witterung erzeugte, auf welchen Umstand Eder zuerst im Jahre 1886 aufmerksam machte.

2) Abney, Phot. News. 1881. S. 415; Phot. Wochenbl. 1881. S. 274 u. 306.

verwenden, sondern sie mit einem Theile (z. B. der Hälfte oder einem Drittel) weicher Gelatine abmischen.

Bei Emulsionen, welche mittels Aetzammoniak dargestellt werden (wo die Gelatine mehr als beim blossen Sieden leidet), sollte die harte Gelatine immer vorherrschen.

Als harte Gelatinesorten sind zu nennen: Harte photographische Gelatine von der Gelatinefabrik in Winterthur in der Schweiz, welche besonders empfehlenswerth ist und auch in einer Filiale dieser Fabrik in Deutschland erzeugt wird; ferner harte Gelatine von Heinrichs in Höchst a. M., ferner von Drescher. Als mittelweiche Sorten können gelten: Die meisten Lichtdruck-Gelatinesorten (von Kreutz in Michelstadt, Coignet in Paris, der Gelatinefabrik in Winterthur u. A.). Als weiche Sorten: Gelatine von Nelson (Nr. I und II). — Verfasser pflegt die harte Specialgelatine aus Winterthur zu verwenden.

Auf Grundlage der oben erwähnten Untersuchungen ist bei der Wahl der Gelatine auf folgende Punkte Gewicht zu legen:

1. Die Gelatine sei für die Methoden ohne Ammoniak sauer, nicht alkalisch; für Ammoniakmethoden bleibt dies gleichgültig.

2. Manche Gelatinesorten enthalten reducirende Stoffe. Dieselben verursachen beim Sieden, Behandeln mit Ammoniak etc. eine Verschleierung der Emulsion. Man darf in diesem Falle nicht lange kochen und muss somit auf jenen Grad der Empfindlichkeit verzichten, der erwünscht ist.

Eine gute Gelatine muss $^1/_2$ stündiges Digeriren einer Silberoxydammoniak-Emulsion bei 35 bis 40 Grad C. ohne Schleierbildung vertragen.

3. Manche Sorten neigen besonders zur Bildung von transparenten Flecken oder Nadelstichen; die Gelatine aus Winterthur, ferner von Drescher und andere der erwähnten Sorten sind in der Regel frei von diesem Fehler.

Unbekannte Gelatinesorten soll man stets in dieser Richtung prüfen, bevor man grössere Quantitäten von Emulsion damit herstellt, jedoch ist nur ein praktischer Versuch hier entscheidend.

4. Die Gelatine soll kein Fett enthalten, welches nach der Meinung vieler Photographen kleine Vertiefungen in der Schicht und helle Pünktchen mit unscharfem Rande im Negative verursacht (?). Man erkennt einen Fettgehalt, wenn man eine wässerige Lösung von 20 bis 40 g Leim ruhig bei gelinder Wärme stehen lässt; es zeigen sich dann auf der Oberfläche Fettaugen[1]).

---

1) Die hellen transparenten Punkte dürften selten auf einen Fettgehalt zurückzuführen zu sein; die wahre Natur derselben ist nicht immer sichergestellt, allein wer den Grund in einem Fettgehalte sucht, wird in der Regel irre gehen, da auch ganz fettfreie Gelatinen den genannten Fehler zeigen. Deshalb ist auch Ausziehen der Gelatine vor der Verwendung mit Alkohol zwecklos (z. B. vorgeschlagen von Haarstick, Phot. Wochenbl. 1884. S. 422) und der Alkohol würde die Neutralfette auch nicht lösen. Ligroïn oder Benzin (wie Mrs. Scola vorschlug, Phot. News. 1884) als Waschmittel sind bedenklich. — Ammoniak verseift das Fett (E. Vogel, Phot. Mitth. Bd. 36. S. 117).

5. Eine vierprocentige Gelatinelösung soll bei ungefähr 20 Grad C. völlig erstarren. Da diesem Erstarrungspunkte ein Schmelzpunkt von ungefähr 29 bis 30 Grad C. entspricht, so ergibt sich, dass man bei einer oberflächlichen Prüfung von Gelatinesorten sich mit den sehr leicht auszuführenden Schmelzpunktbestimmungen begnügen kann; man kann annehmen, dass der Erstarrungspunkt um 8 bis 10 Grad C. niedriger liegt. Je höher der Schmelz- und Erstarrungspunkt, desto besser die Gelatine, vorausgesetzt, dass sie in Wasser von 40 bis 50 Grad C. völlig löslich ist.

6. Die Gelatine soll so fest („hart") sein, dass die damit hergestellten Bromsilber-Gelatineplatten fest am Glase sitzen und die photographischen Operationen (Entwickeln, Fixiren) aushalten, ohne sich vom Glase abzuheben. Tritt dies (bei sonst guter Qualität der Gelatine) dennoch ein, so soll ein geringer Zusatz von Chromalaun den Fehler beheben.

II. Reinigung und Vorbereitung der Gelatine durch Waschen mit Wasser und anderen Substanzen.

Mischt man Gelatine mit Eiweiss und erwärmt zum Gerinnen des letzteren, so wird dieselbe geklärt, verliert aber an Erstarrungsvermögen. Deshalb nun, weil solche Gelatine sich beim Emulsificiren anders verhält als gewöhnliche, ist man von dieser Reinigungsmethode abgekommen und verwendet lieber käufliche Gelatine. Mitunter wäscht man die Gelatine.

Wenn man Gelatine in reinem Wasser einweicht, so lösen sich gummiartige Substanzen auf, welche mit dem mehrmals gewechselten Waschwasser entfernt werden. Manche Gelatinefabriken empfehlen sogar den Abnehmern ihrer Emulsionsgelatine, man möge dieselbe durch eine oder mehrere Stunden in mehrmals gewechseltem Wasser waschen; hierauf sollte sie noch am selben Tage verwendet werden.

Prof. H. W. Vogel[1]) empfiehlt dieses Mittel warm und versichert, er habe damit manche Sorte schlechter Gelatine (welche beim ammoniakalischen Process Schleier und Unempfindlichkeit bewirkte) völlig brauchbar gemacht. Es soll nach Henderson's[2]) Ansicht gut sein, alle löslichen Bestandtheile durch Baden der Gelatine in Bromkaliumlösung (1 : 100) zu entfernen, mit Wasser zu waschen und zu verwenden.

Der Verfasser hält das Waschen der Gelatine für kein Universalmittel; er fand es in vielen Fällen wirksam, jedoch war der Effect mitunter entgegengesetzt, so dass die Gelatine nach dem Waschen weniger kräftige Matrizen gab als zuvor.

Waschen der Gelatine in verdünnten Alkalien oder Säuren wirkt energischer auf die Qualität derselben.

Ammoniakwasser ist für die erzielbare Empfindlichkeit günstig (beim Process mit Silberoxydammoniak), wie dem Verfasser zuerst J. Plener mittheilte. Baden durch zwei Stunden in verdünntem Ammoniak (1 Ammoniak auf 5 Wasser) und darauf folgendes Waschen mit Wasser gibt sehr empfindliche und klare Platten; die Empfindlichkeitssteigerung kann durch diese Behandlung das Zwei- bis Dreifache betragen;

---

1) Phot. Mitth. 1884. Bd. 21, S. 21.

2) Phot. News. 1885. S. 203.

jedoch verlieren die Platten an Kraft und löst sich die Gelatine leichter vom Glase ab. Auch Dawson[1]) empfahl mehrstündiges Baden der Gelatine in verdünntem Ammoniak (1 : 18), bevor man sie zum Emulsificiren verwendet.

Baden während eines Tages in verdünnter Schwefelsäure (1 : 40) empfahl Henderson[2]); man wäscht dann mit Wasser und erhält damit sehr gute Emulsionen mit sehr klaren Schatten. Nach J. Plener macht Baden in einprocentiger Salpetersäure die Gelatine hart und lederartig, trotzdem neigen damit hergestellte Platten zum Blasenziehen und Kräuseln.

Baden in Alaunlösung macht die Gelatine hart und erhöht den Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt. Emulsion mit solcher Gelatine hergestellt, ist wenig empfindlich, sehr klar und wenig kräftig (ammoniakalischer Process).

Nach Henderson[3]) enthält die Gelatine gasförmige Bestandtheile, welche unter Aufschäumen entweichen, wenn man die geschmolzene Gelatine unter die Luftpumpe stellt; dies soll nach Henderson Kohlensäure (??) und Ursache der weissen Punkte sein.

III. Veränderungen der Gelatine in der Emulsion.

Bezüglich der im Emulsionsprocess so wichtigen Gelatine ist das Augenmerk auf die Feststellung des Schmelz- und Erstarrungspunktes und auf die Veränderungen derselben bei Zusatz von Alaun gerichtet, ferner auf die Veränderungen, welche die Gelatine beim Erwärmen erleiden kann, auf den Verlauf der Fäulniss und den Einfluss der Zersetzungsproducte der Gelatine auf die Bromsilber-Emulsion, endlich auf die Erscheinungen des Kräuselns und des Ausdehnens der Gelatineschicht, indem diese Momente einen wesentlichen Einfluss auf die Photographie mit Bromsilber-Gelatine ausüben.

1. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes, welche zuerst Dr. Lohse[4]) bei einigen Sorten ausführte, ist schwierig, weil der Uebergang von der flüssigen in die gelatinöse Form nicht genau zu fixiren ist.

Nach Eder beginnt vierprocentige Gelatinelösung, welche Concentration ungefähr einer gewöhnlichen Gelatine-Emulsion entspricht, im Mittel bei 22 Grad C. gelatinös zu werden. Das völlige Erstarren tritt im Mittel bei 20 Grad C. ein. Der Schmelzpunkt liegt im Mittel bei 28,8 Grad C.

Eine zehnprocentige Gelatinelösung schmilzt und erstarrt bei einer höheren Temperatur. Die Lösung beginnt im Mittel bei 24 Grad C. gelatinös zu werden. Das völlige Erstarren tritt im Mittel bei 22,3 Grad C. ein. Der Schmelzpunkt liegt im Mittel bei 32 Grad C.

1) Phot. News. 1883. S. 94.
2) Phot. News. 1884. S. 685.
3) Phot. News. 1885. S. 203.
4) Phot. Archiv. 1880. Bd. 21, S. 50.

Daraus folgt, dass im Allgemeinen der Schmelzpunkt einer Gallerte um 8 bis 10 Grad C. höher liegt, als der völlige Erstarrungspunkt; dass ferner eine Gelatine-Emulsion bei um so höherer Temperatur schmilzt und erstarrt, je mehr sie Gelatine enthält. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Erstarrungspunkte verschiedener Gelatinesorten um 8 bis 9 Grad C. differiren, und es sich ähnlich mit den Schmelzpunkten verhält; man muss demnach diese Verhältnisse bei der Wahl einer Gelatine berücksichtigen (Eder).

Child Bayley fand in neuerer Zeit in Uebereinstimmung mit Eder's früheren Untersuchungen, dass der Schmelzpunkt von Gelatinegallerten um 6 bis 10 Grad C. höher als der Erstarrungspunkt liegt. Z. B. schmilzt eine zweiprocentige Coignet-Gelatine (Goldmarke) bei 28 Grad C., eine vierprocentige bei 32 Grad C., eine achtprocentige bei 34 Grad C. (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 506).

Alaun und Chromalaun beeinflussen nicht nur das allgemeine Verhalten der Gelatine gegen Lösungsmittel, sondern auch den Erstarrungspunkt (s. S. 45).

2. Veränderungen der Gelatine beim Erwärmen und Faulen.

In dem Capitel über das Verhalten der Haloïdsalze des Silbers in Emulsionen werden eingehend die Veränderungen behandelt, welche das Bromsilber beim Digeriren in der Gelatine-Emulsion erfährt; auf die Veränderungen, welche die Gelatine selbst erleiden kann, soll hier näher eingegangen werden.

Die Veränderungen, welche die Gelatine bei der Darstellung und Aufbewahrung der Emulsion erleidet, sind (soweit man gegenwärtig den Sachverhalt überschauen kann) verschiedenartige, und zwar folgende:

A. Spaltung der Gelatine beim andauernden Kochen in zwei Substanzen, wie die Untersuchungen Hofmeister's[1]) zeigen: in Semiglutin ($C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}$), welches durch Platinchlorid fällbar, in Alkohol unlöslich ist und in Hemicollin ($C_{47}H_{70}N_{14}O_{10}$), welches in Alkohol löslich und durch Platinchlorid nicht fällbar ist. Semiglutin reducirt beim Stehen Silbernitrat, ohne es zu fällen, Hemicollin fällt das Silbernitrat flockig. Der Verlust des Erstarrungsvermögens der Gelatine beim langen Kochen wird durch diese Spaltung, welche keine Fäulniss ist, bewirkt. Dieser Process tritt erst nach dem mehrtägigen Kochen in solchem Grade ein, dass der Leim sich verflüssigt; das $^1/_2$- bis einstündige Kochen ist jedoch ohne störenden Einfluss[2]); nach zwei- bis dreistündigem Kochen bei 100 Grad C. verliert die Gelatine etwas von ihrem Erstarrungsvermögen, indem der Schmelzpunkt, sowie der Erstarrungspunkt um 3 bis 5 Grad C. herabgedrückt werden (Eder).

B. Beim andauernden Erwärmen auf 30 bis 50 Grad C. tritt ebenfalls der Verlust des Erstarrungsvermögens ein, aber später als im vorigen Falle, und

---

1) Chem. Centralbl. 1879. S. 56 und 71.

2) Die Annahme Goudoever's, dass die Verflüssigung des Leimes beim Kochen einfach durch die Aufnahme von 1 Mol. Wasser auf 4 Mol. Gelatine erfolge, ist demnach veraltet.

es ist sehr schwer die Grenze zu finden, wo die Zersetzung durch Fäulniss (durch Gasentwicklung und Entstehen von massenhaften Mengen gebundenen Ammoniak) von der oben erwähnten Spaltung zu unterscheiden ist.

C. Kochen mit selbst geringen Mengen Ammoniak oder einer Säure beraubt die Gelatine rasch des Erstarrungsvermögens, und es scheint dieselbe Spaltung vor sich zu gehen, da Eder die Bildung beträchtlicher Mengen von in Alkohol löslichen Producten, die durch Platinchlorid nicht fällbar sind, beobachtete. Erwärmt man Gelatine mit Wasser, welches 1 bis 2 Proc. Ammoniak enthält, nicht über 40 Grad C., so ist selbst nach 3 Stunden die Abnahme des Erstarrungsvermögens und das Sinken des Erstarrungspunktes nicht beträchtlich. Bei einer vierprocentigen Gelatinelösung, welche mit 2 Proc. wässerigem Ammoniak versetzt ist, sinkt nach 5 Minuten langer Digestion bei 30 bis 40 Grad C. der Erstarrungspunkt um 0,5 bis 0,8 Grad C., nach dreistündiger Digestion bei dieser Temperatur um ungefähr 1 Grad C. Der Erstarrungspunkt ist also nicht in schädlicher Weise alterirt worden. Wohl aber wird die Gelatine weicher und weniger widerstandsfähig, was mitunter unangenehm sein kann. In diesem Falle kann die gewaschene Gelatine-Emulsion mit Alaun oder Chromalaun gehärtet werden (Eder).

Fixe Alkalien zerstören aber beim Kochen den Leim. Das Kochen der Emulsion bei Anwendung von saurem Bromammonium nimmt der Gelatine viel rascher das Erstarrungsvermögen als neutrales Bromkalium, was nach dem Gesagten leicht erklärlich ist.

D. Der Verlust des Erstarrungsvermögens der Gelatine durch andauerndes Erwärmen bei 30 bis 40 Grad C. ist fast immer das Resultat eines Fäulnissprocesses. Die Keime der Fäulnissorganismen sind überall in der Atmosphäre vorhanden, so dass man keines künstlichen Fermentes bedarf.

Die Fäulniss der Gelatinesorten bei 30 bis 40 Grad C. verläuft verschieden, je nach der Qualität der Gelatine.

Gelatine, welche gleich anfangs eine alkalische Reaction besitzt, gibt schon nach 3 bis 4 Tagen Ammoniakdämpfe ab, die sich dann rasch vermehren. Die meisten Sorten, welche sauer reagiren, geben erst nach 10 Tagen oder noch später Ammoniakdämpfe ab.

IV. Fäulnisswidrige Mittel.

Man kann die Haltbarkeit der Gallerte durch gewisse Zusätze erhöhen, welche fäulnisswidrig wirken, z. B. durch Alaun, Carbolsäure, Thymol, Resorcin, Glycerin etc.

Die Zusätze zur Emulsion haben jedoch nur dann einen Zweck, wenn man die Emulsion nach dem Waschen wieder schmilzt und erstarren lässt und in Form von Gallerte aufbewahren oder in den Handel bringen will. Getrocknete Gelatineplatten sind der Fäulniss nicht unterworfen, weshalb für diese der Zusatz von fäulnisswidrigen Mitteln wenig Bedeutung hat.

Die erwähnten fäulnisswidrigen Mittel werden der Emulsion folgendermaassen zugesetzt: Auf je 100 ccm flüssiger gewaschener Emulsion setzt man 0,2 g Carbolsäure oder Thymol gelöst in 5 ccm Alkohol zu und mischt innig. Die Gallerte hält sich dann wochenlang an kühlen Orten. Salicylsäure ist nicht so wirksam.

Benzoësäure (in alkoholischer Lösung zur Emulsion gefügt) gibt nach Henderson[1]) klare und dichte Bilder.

Lagrange empfahl den Zusatz von salzsaurem Chinin; nämlich: etwa 10 Tropfen einer alkoholischen Lösung auf 100 ccm Emulsion, welches Mittel er wirksamer als Carbolsäure fand[2]). Resorcin, auf dessen Verwendung in dieser Richtung zuerst Tóth und Eder[3]) und später Warnerke[4]) aufmerksam machten, ist ein kräftiges Antisepticum. — Silbernitrat hindert die Fäulniss der Gelatine.

Quecksilberchlorid ist ein starkes Antisepticum, schädigt aber die photographischen Eigenschaften der Emulsion[5]).

Die meisten Fabrikanten ziehen vor, die Emulsion ohne Zusatz eines fäulnisswidrigen Mittels herzustellen und rasch aufzuarbeiten.

Alkohol. Enthält eine Gallerte Alkohol, so hält sie sich viel länger ohne zu faulen, als ohne diesen Zusatz. Schon der bei Emulsionen gebräuchliche Zusatz von 5 Proc. Alkohol conservirt die gallertartige Emulsion bedeutend. Noch besser hält sie sich unter einer Schicht von Alkohol, welche übrigens allmählich das Wasser der Gallerte entzieht, sie lederig macht, so dass sie erst nach 24stündigem Waschen in fliessendem Wasser wieder ganz anquillt.

Ein Zusatz von ungefähr 5 Theilen Alkohol auf je 100 Theile flüssiger, fertiger Emulsion wurde namentlich in den früheren Jahren häufig empfohlen[6]), um das Trocknen der damit begossenen Platten zu beschleunigen. Später kam man von diesem Zusatze zumeist wieder ab, da er in der Regel nutzlos ist; manche fanden jedoch, dass die Emulsionsschicht weniger der Verunreinigung durch Entstehung von weissen Flecken ausgesetzt sein soll, sobald man Alkohol zusetzt.

Zu viel Alkohol bewirkt das Entstehen von bienenzellenartigen Flecken in der Platte. 10 Proc. Alkohol zur Emulsion ist meistens schon zu viel oder im günstigsten Falle als äusserste Grenze anzusehen. Darüber hinaus fliesst die Gelatine-Emulsion unregelmässig und gibt im Capitel „Fehler“ genauer beschriebene zellenartige Flecken.

Wird die Emulsion mit Ueberschuss von Alkohol versetzt, so wird sie in Flocken oder Klumpen gefällt (über die Verwerthung dieser Erscheinung siehe unten); die Gelatine gewinnt dabei an Festigkeit (s. S. 39).

---

1) Phot. News. 1883. S. 324.

2) Phot. Wochenbl. 1881. S. 213.

3) Phot. Corresp. 1880. S. 193.

4) Journ. of Phot. Soc. 1881. S. 71; ferner Brit. Journ. Phot. Almanac. 1882. Seite 209.

5) Henderson (Phot. Corresp. 1885. S. 178).

6) Alkohol in der Bromsilber-Gelatine war 1873 zuerst durch den Anonymus „Ostendo non ostento“ im Brit. Journ. empfohlen. Später war der Nutzen dieses Zusatzes von Foxley im Brit. Journ. of Phot. (1873 und 1878, 173) ferner von Taylor im Brit. Journ. Phot. Almanac pro 1878 u. A. beschrieben.

V. Einfluss von Zersetzungsproducten der Gelatine auf die Eigenschaften der Emulsion.

Die durch längeres Erwärmen und die Einwirkung der Salze veränderte Gelatine wirkt nicht nur nicht vortheilhaft auf die Qualität der Platten, sondern häufig sogar schädlich. Es kann nämlich vorkommen, dass die veränderte Gelatine sich vom Glase ablöst, kräuselt etc.; aus diesem Grunde pflegten viele Fabrikanten einen Theil der Gelatine erst nach beendigtem Kochen der abgekühlten Emulsion zuzusetzen. Wird eine Emulsion, welche zersetzten Leim enthält und in Folge dessen beim Fixiren Blasen bildet und sich vom Glase löst, mit Alkohol entwässert, so wird sie fester und haftet beim Wiederauflösen und Auftragen fest am Glase. Alkohol zieht aus der Emulsion eine gummiartige Masse aus, worauf Eder schon vor längerer Zeit hinwies.

Alkohol zieht aus der zerkleinerten Bromsilbergallerte nebst dem Wasser auch die Reste der löslichen Bromide oder Nitrate aus.

Man hat beobachtet, dass Bromsilber, in derartig zersetzter Gelatine emulsionirt, dünne und schleierige Negative gab, dagegen mit frischer und guter Gelatine gemischt, klare und kräftige Bilder lieferte[1]). Dagegen hat Dr. Lohse[2]) bemerkt, dass eine Gelatinelösung, welche durch längeres Digeriren bei 30 Grad C. zersetzt war, für sich allein eine bemerkenswerthe Steigerung der Empfindlichkeit bewirkte (in Folge freigewordenen Ammoniaks?), sobald man sie zu einer mit frischer Gelatine dargestellten Emulsion hinzufügte, was Nicol[3]) bestätigte.

Die durch Ammoniak und Kochen veränderte Gelatine kann durch Auswaschen der zerkleinerten Emulsion grossentheils entfernt werden. Haddon zeigte, dass schon nach 30 Minuten langem Waschen 47 Proc. gummiartig gewordener Gelatine entfernt werden, wenn die betreffende Gallerte in Nudeln gepresst war[4]). Durch Membranen (Gelatinemembranen oder Pergamentpapier) geht indessen nur ein kleiner Theil der löslich gewordenen zersetzten Gelatine mittels Dialyse hindurch. Daraus folgt, dass beim Waschen in kleinen Stückchen (Nudeln) die gummiartigen Zersetzungsproducte

---

1) Diese Beobachtung machte zuerst J. Plener mit seiner Centrifugalmaschine, wobei er das Bromsilber von der Gelatine separirt (Phot. Mitth. 1882. Bd. 19, S. 51; aus Phot. News); Verfasser kann diese Angaben aus eigener Anschauung bestätigen. — Man hat auch beobachtet, dass Emulsion, welche in Folge langen Aufbewahrens gefault und verflüssigt war, das Bromsilber zu Boden fallen lässt; giesst man die darüberstehende klare Flüssigkeit ab und vertheilt sie in frischer Gelatine, so erhält man oft vortreffliche und viel empfindlichere Emulsion, als diese ursprünglich war (Brit. Journ. Phot. 1882. S. 745; Phot. Wochenbl. 1883. S. 36). — Burton fand, dass Bromsilber mit Gelatine lange gekocht, beim Entwickeln Grünschleier gibt; lässt man das Bromsilber absetzen und emulsificirt es in frischer Gelatine, so erhält man klare hochempfindliche Platten (Phot. Journ. 1882. Bd. 7, S. 38).

2) Phot. Archiv. 1880. S. 56.

3) Phot. News. 1884. S. 415 und 447.

4) Phot. News. 1883. S. 108; Brit. Journ. of Phot. 1883. S. 147; Phot. Wochenbl. 1883. S. 126.

der Gelatine vollständiger entfernt werden, als beim Waschen in grossen Stücken, weil in letzterem Falle nur die krystallisirenden Salze (in geringem Maasse aber sog. Colloïde) durch Dialyse entfernt werden.

VI. Verhalten von Gelatine gegen Wasser. — Diffusion von Flüssigkeiten.

Bringt man Gelatine in Wasser oder wässerige Lösungen, so nimmt sie zunächst unter Aufquellen Wasser auf, und zwar je nach ihrer Qualität und der Temperatur des Wassers, z. B. die drei- bis siebenfache Menge. Trockene Gelatinefolien dehnen sich in verschiedenem Grade beim Einweichen in Flüssigkeiten aus. Wird die Länge in trockenem Zustande = 1 gesetzt, so ergibt sich nach einstündigem Weichen nach Abney (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1887. S. 299) folgende Länge:

	Wasser	Ammoniak	Kohlensaures Kali oder Natron
Nelson Nr. 1	1,2	1,39	1,29
Heinrichs (Höchst a. M.)	1,08	1,22	1,15
Winterthur (Schweiz).	1,05	1,14	1,09
X Opaque, Nelson	1,19	1,40	1,17

Für die Beurtheilung der Eignung der Gelatine zu photographischen Processen ist die Kenntniss der Ausdehnung der verschiedenen Flüssigkeiten von Werth.

Manche schlechte Gelatine-Emulsion dehnt sich beim Entwickeln und Fixiren so stark aus, dass sie sich von der Glasplatte ablöst und einen oder mehrere Centimeter weit über den Rand derselben hinausragt. In ungünstigen Fällen kann man sogar eine Ausdehnung der Gelatineschicht um $^1/_5$ beobachten. Beim Trocknen der losen, ausgedehnten Schicht wird das Bild sichtlich verzerrt, und durch einige Nachhilfe kann man sogar ganz entstellte Zerrbilder erhalten.

Schon während der Absorption von Wasser, insbesondere nach der Vollsaugung, beginnt ein Diffusionsprocess, indem die Gelatinestücke (Platten) wie poröse, undichte, semipermeable Membranen[1]) wirken. Sind Salze innerhalb der Gelatineschicht vorhanden[2]) und legt man sie

1) Ausführliche Betrachtungen über „Chemische Reactionen in Gallerten", R. E. Liesegang (Selbstverlag, Düsseldorf), und die Besprechung dieser Angaben: Zeitschr. f. physik. Chemie 1899. Bd. 29, S. 562 u. 571.

2) Das Alter der Bromsilber-Gelatine hat einen Einfluss auf die Quellbarkeit der Schicht, was Pellet ziffernmässig feststellte. 100 Gew.-Th. trockener Emulsionsschicht nahmen 300 bis 700 Th. Wasser auf; nach $1^1/_2$ Monaten sank das Wasseraufnahmevermögen auf beiläufig die Hälfte (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 401).

in Wasser (z. B. Waschen der frisch bereiteten Emulsion, Waschen der Platten nach dem Fixiren etc.), so dringt (nach den bekannten Regeln der Diffusion, respective Osmose) allmählich Wasser ins Innere der Schicht, und die Salze wandern durch die Poren derselben nach auswärts in das umgebende Wasser.

Die Kenntniss dieser Diffusionserscheinungen von Gelatineschichten ist namentlich für die Theorie der Entwicklung der Platten, sowie für das Waschen nach dem Fixiren etc. von Bedeutung.

Sehr eingehende Versuche dieser Art stellte J. Gaedicke (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 249) mit Gelatinefolien an. Gibt man den in Gelatineschichten enthaltenen schweren Salzlösungen Gelegenheit, im Waschwasser nach abwärts zu sinken, so erfolgt naturgemäss das Auswaschen rascher, als wenn dies nicht der Fall ist; deshalb wäscht sich Fixirnatron aus aufrecht stehenden Trockenplatten, oder wenn man die Schicht nach unten schweben lässt, doppelt so schnell, als wenn die Schicht nach aufwärts liegt. Wäscht man fixirnatronhaltige Platten mit Kochsalzlösung, so erfolgt die Diffusion nach aufwärts rascher als in reinem Wasser. Gelatine nimmt übrigens Fixirnatronlösung mit ungeänderter Concentration auf.

Nicht nur das Auswaschen von Salzen aus Gelatineschichten, sondern auch das allmähliche Eindringen des Entwicklers beim Hervorrufen des latenten Lichtbildes auf Bromsilber-Gelatine und der Austausch des (bei den Reductionsvorgängen des Bromsilbers) verbrauchten Entwicklers mit den frischen Lösungen der überschüssigen Entwicklersubstanz gehört zu den Diffusionserscheinungen.

Die Diffusionsvorgänge beim Entwickeln photographischer Gelatineplatten studirten Guébhard (Eder's Jahrbuch 1899. S. 252), Hurter und Driffield (ibid. S. 213), ferner Haddon (ibid. 1899. S. 478).

Die Unterschiede, welche in dem Verhalten verschiedener Platten gegen denselben Entwickler hervortreten, rühren besonders von der Menge und Qualität der bei Herstellung der Platten verwendeten Gelatine her (Hurter und Driffield). Diese Unterschiede beschränken sich im Allgemeinen auf die Zeit, welche erforderlich ist, um auf einer correct exponirten Platte eine bestimmte Dichte zu erzielen. Die Geschwindigkeit der chemischen Veränderung, welche die Entwicklung ausmacht, hängt von der Leichtigkeit ab, mit welcher die Reagentien des Entwicklers an das Bromsilber in der Schicht heran und mit demselben in Berührung kommen können. Wenn die Gelatine rasch eine solche Menge der Entwicklerflüssigkeit absorbirt, dass dieselbe ausreicht, um den ganzen erforderlichen Betrag an reducirender Substanz zu liefern, so wird die Entwicklung schon in verhältnissmässig kurzer Zeit nach Beginn des Absorptionsprocesses beendet sein. Wenn dagegen die Gelatine nicht im Stande ist, an der reducirenden Substanz eine zur Durchführung der Entwicklung ausreichende Menge zu absorbiren, so

kann nur der Diffusionsprocess hinlängliche Mengen des Reductionsmittels zuführen, um die Reduction zu Ende zu führen. Aus diesen Darlegungen geht hervor, dass es zum vollständigen Verständniss des Entwicklungsprocesses nothwendig ist, die Eigenschaften der Gelatine zu studiren.

Während Gelatine von Wasser und verdünnten Lösungen, je nach der Länge der Zeit und nach der Temperatur, das Drei- bis Siebenfache ihres eigenen Gewichtes absorbirt, werden stärker concentrirte Lösungen nicht so leicht absorbirt. So fanden Hurter und Driffield, dass 1 g Gelatine in 15 Minuten die folgenden Mengen verschiedener Salzmengen absorbirte:

1. Reines Wasser	3,8 bis 3,5 g,
2. neutrales oxalsaures Kali	
concentrirte Lösung (36 Grad)	0,89 bis 0,75 g,
verdünnte Lösung (11 bis 27 Grad)	2 bis 5 g,
3. verdünntes Ammoniak	5,70 g,
4. vierprocentiges kohlensaures Natron	5,70 „
5. unterschwefligsaures Natron	
concentrirte Lösung (33 Grad)	1,73 „
verdünnte Lösung (17 Grad)	4,75 „
6. Chlornatrium	
concentrirte Lösung (41 Grad)	1,91 „
verdünnte Lösung (22 Grad)	5,40 „
7. fünfprocentige Lösung von kohlensaurem Natron fünfprocentige Lösung von schwefligsaurem Natron	3,60 „

Ein Blick auf diese Tabelle lehrt uns, dass eine halbgesättigte Lösung von unterschwefligsaurem Natron, zu Fixirzwecken verwendet, wirksamer als eine gesättigte Lösung ist; dass ein sehr wenig concentrirter Eisenoxalat-Entwickler schneller in die Gelatineschicht eintritt, und dass im Allgemeinen verdünnte Lösungen rascher Eingang finden als concentrirte.

Eine starke Salzlösung wird einer feuchten Gelatineschicht das vorher absorbirte Wasser entziehen, wie folgender Versuch zeigt: 0,3139 g Gelatine, die man 15 Minuten lang in Wasser weichen liess, absorbirten 1,225 g Wasser, d. h. das 3,9fache ihres eigenen Gewichtes; nachdem die Gelatine dann in eine starke Lösung von oxalsaurem Kali gebracht war, enthielt sie 0,478 g der Lösung, oder nur das 1,5fache ihres eigenen Gewichtes; es ging also eine ziemlich bedeutende Menge Wasser, wenigstens das Zweifache des Gewichtes der Gelatine, aus dieser in die Lösung von oxalsaurem Kali über.

Weiter ist auch die Frage von Interesse, ob die von der Gelatine absorbirte Lösung dieselbe Zusammensetzung hat, wie diejenige, in welche die Gelatine eingelegt ist; der Versuch ergibt, dass in den Fällen, wo es sich um Lösungen von Kochsalz, Aetznatron und Ammoniak handelt, die von der Gelatine absorbirte Lösung hinsichtlich der Zusammensetzung mit der die Gelatine umgebenden Lösung identisch ist.

Diese Eigenschaften der Gelatine übertragen sich naturgemäss auf die photographischen Platten, in der That nämlich erhält man durch die Absorption von Flüssigkeiten für sie fast genau dieselben Zahlen, wenn die auf der Platte befindliche Gelatinemenge bekannt ist.

Das Verhältniss, in welchem irgend eine besondere Platte Wasser oder eine andere Flüssigkeit absorbirt, ist sehr verschieden, je nach der Qualität der Gelatine

und der von ihr auf der Platte befindlichen relativen Menge. Die weichen Gelatinesorten absorbiren leicht, die harten dagegen sehr langsam.

Platten, welche von 4,8 bis 6 g Wasser auf 1 g Gelatine in 15 Minuten absorbiren, lassen sich rasch entwickeln, während die Entwicklung von Platten, welche nur 3 bis 4 g Wasser absorbiren, langsam vor sich geht.

Wie Hurter und Driffield ermittelten, absorbirt eine Bromsilber-Gelatineplatte stärkster Absorptionsfähigkeit in 15 Minuten auf 100 qcm Fläche 2,12 g Wasser, dass sie jedoch nur den vierten Theil dieser Menge von starker Oxalatlösung, d. h. etwa 0,53 g oder ccm absorbiren würde. Da 1000 Theile des normalen Eisenoxalat-Entwicklers nur 61,5 Theile Eisensulfat enthalten, sind in 530 mg des Entwicklers 32,5 mg Eisensulfat vorhanden. Es sind aber 31,1 mg Eisensulfat erforderlich, um eine Schwärzung 1 hervorzurufen; es ist deshalb klar, dass die am stärksten absorbirende Platte durchaus nicht im Stande ist, innerhalb 15 Minuten eine solche Menge von Eisenoxalatlösung aufzunehmen, die ausreichend wäre, um bei einem Landschaftsnegative eine Himmelsdichtigkeit 2 auch nur einigermaassen zu entwickeln. In diesem Falle hängt die Entwicklung von einem auf einem Diffusionsprocess beruhenden Wechsel von Substanzen zwischen der Schicht und der Entwicklermasse ab.

Man sieht weiter, dass bei anderen Platten, die weniger als 2,12 g Wasser in 15 Minuten absorbiren, das Entwickeln fast ganz auf der Diffusion der Reagentien aus der Masse des Entwicklers in die Gelatineschicht beruhen wird, und dass die von der Gelatineschicht absorbirte Menge von Entwicklerflüssigkeit völlig unzureichend ist, um solche Dichtigkeiten herbeizuführen, wie sie erforderlich sind.

Beim alkalischen Pyrogallol-Entwickler liegt dies anders. Nach Hurter und Driffield absorbirt die am schwächsten absorbirende Platte in $2\frac{1}{2}$ Minuten 535 mg Wasser auf 100 qcm Fläche und ebensoviel oder noch mehr einer verdünnten alkalischen Lösung, wie man sie in Verbindung mit Pyrogallol verwendet. Da die Erzeugung einer Himmelsdichtigkeit (Schwärzung) 2 auf 100 qcm Fläche 7,14 mg Pyrogallol erfordert, ist es klar, dass ein Entwickler, welcher in 535 mg diese Menge enthält, selbst bei Benutzung der am schwächsten absorbirenden Platte in $2\frac{1}{2}$ Minuten eine Dichtigkeit 2 hervorrufen wird.

Alkalisches Pyrogallol unterscheidet sich auf diese Weise vom Eisenoxalat. Während das Erstere im Stande ist, die nothwendige Dichtigkeit ohne den Diffusionsprocess hervorzurufen, ist dies dem letzterwähnten Entwickler nicht möglich, so dass dieser wesentlich in seiner Wirkung bei Erzielung der Dichtigkeit von der Diffusion abhängig ist. Natürlich muss die Concentration des Pyrogallol-Entwicklers eine grosse sein, und es ist einleuchtend, dass man bei Verwendung von Entwicklern, welche weniger Pyrogallol enthalten, auch die Diffusion zur genügenden Pyrogallolzufuhr nothwendig ist. Diese Processe der Absorption und Diffusion vollziehen sich natürlich gleichzeitig.

Hemmt man die Diffusionsvorgänge des Entwicklers beim Eindringen in eine Bromsilber-Trockenplatte durch Zusatz indifferenter colloïdaler Substanzen, welche den Entwickler dickflüssig machen oder sonst das Eindringen in die Gelatineschicht hemmen, so wird die Entwicklung verzögert, d. h. die Reduction des Bromsilberbildes erfolgt langsamer[1]).

1) Vergl. Abney, „Ueber physikalisch-mechanische Verzögerung beim Entwickeln" (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 477). — Auf die Existenz physikalischer Verzögerer hatte zuerst Eder in den früheren Auflagen dieses Werkes (z. B. Bd. III, 4. Aufl. S. 79) aufmerksam gemacht.

Wird die Gelatine durch Gerbemittel gehärtet, so verlaufen die Diffusionsvorgänge langsamer. Ist dagegen die Gelatine sehr weich, saugt Wasser rasch auf und lässt es rasch durchdringen, so gehen alle Vorgänge, welche in wässerigen Bädern sich abspielen, rascher vor sich.

Hemmt man die Entwicklung von Trockenplatten durch Auflegen von Deckplatten auf die Schicht, so verläuft der Entwicklungsprocess nicht normal. Colson legte die Trockenplatte auf eine bis zwei Minuten in Wasser, dann in den Entwickler und bedeckte die Bildschicht sofort mit einer Glasplatte. Man beobachtet durch dieselbe den Entwicklungsvorgang. Sollte die zwischen beiden Platten eingeschlossene Entwicklermenge ungenügend sein, so lüftet man einen Augenblick die Platten und lässt neuen Entwickler dazwischen treten. Die Platten bleiben dabei im Entwickler liegen. Man kann hierbei auch bei stark überexponirten Platten den Hervorrufungsprocess gut controliren (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 527).

VII. Verhalten der Gelatine gegen Gerbemittel.

Viele Mineralsalze, wie z. B. Thonerde-, Chromoxyd-, Uranylsalze, auch Ferriverbindung etc., gehen mit Gelatine Verbindungen ein, welche in Wasser weniger löslich und geringer aufquellbar sind; ähnlich wirken Formalin, Gerbstoff, Pyrogallol etc. Diese Zusätze machen die Gelatinegallerte härter und bewirken gewissermaassen eine Art Gerbung. Man nennt sie deshalb auch Härte- oder Gerbemittel der Gelatine.

Alaun (wasserhaltiges Kaliumaluminiumsulfat), sowie Aluminiumsulfat (schwefelsaure Thonerde), ferner Chromalaun werden der Gelatine häufig zugesetzt, und zwar in der Absicht, die Gelatine zu härten, sie fester an der Platte haftend und widerstandsfähiger gegen Entwickler, Fixirer und Verstärker zu machen. Eine Gallerte mit Alaun versetzt widersteht überdies sehr lange der Fäulniss.

Dieser Zusatz ist nur dann nöthig, wenn man weiche oder in Zersetzung begriffene Gelatine vor sich hat. Bei Benutzung von harter Gelatine ist er gegenstandslos.

Manche Fabrikanten benutzen regelmässig einen Zusatz von Chromalaun; derselbe wird dann unmittelbar vor dem Giessen gemacht und ist nur gering, weil er nur vorsichtshalber gemacht wird, z. B. auf 1 Liter geschmolzener Emulsion 3 ccm Chromalaunlösung (1 : 50) oder 5 bis 6 ccm. Ist die Gelatine aber schlecht oder zersetzt, so braucht man zehnmal mehr, um das Abkräuseln der Schicht zu vermeiden; dann ändert sich der Charakter der Platten (sie arbeiten dünn und geben glasige Schatten) und sie werden unempfindlicher. Grosse Mengen von Chromalaun machen die Emulsion dickflüssig, so dass man sie auf

60 Grad C. erwärmen oder mit $^1/_5$ Wasser verdünnen muss, wenn man Platten giessen will, oder sie bewirken eine klumpenartige Coagulirung der Gelatine-Emulsion und die fertigen Platten stossen den Entwickler ab.

Fügt man zu einer vierprocentigen Gelatinelösung 5 Proc. vom Gewichte der trockenen Gelatine Chromalaun (d. i. 0,2 Proc. von der Gelatinelösung) hinzu, so erstarrt die Lösung leichter zur Gallerte. Der Erstarrungspunkt liegt um 1 bis 2 Grad C. höher, als vor dem Alaunzusatze. Einmal erstarrt, schmilzt die Chromalaun-Gelatine nur schwierig und bei hoher Temperatur (60 bis 70 Grad C.) oder gar nicht mehr. Die getrocknete Schicht quillt im Wasser kaum mehr auf und würde die Entwicklung der Platten sehr erschweren. Man muss also mit dem Chromalaunzusatze zur Gelatine-Emulsion vorsichtig verfahren[1]). (Eder.)

Zuviel Chromalaun in der Schicht ist also (wenn ohne besonderen Grund zugesetzt) sehr häufig von schädlicher Wirkung, worauf Bolton[2]) und Andere aufmerksam machten. Er macht die Schicht hornartig, erschwert dem Entwickler das Eindringen und drückt in Folge dessen die Intensität und Empfindlichkeit herab. Diese Mittel sollen deshalb nur mit Vorsicht und in kleiner Quantität angewendet werden.

Viel weniger energisch wirkt gewöhnlicher Alaun.

Setzt man zu einer vierprocentigen Gelatinelösung 5 Proc. vom Gewichte der trockenen Gelatine Alaun zu, so steigt der Erstarrungspunkt um 1 bis 2 Grad C., der Schmelzpunkt um ungefähr 10 Grad C., aber alle erstarrten Gemenge von 5 Proc. gewöhnlichem Alaun und Gelatine schmelzen in der Wärme noch vollständig. Mit 15 Proc. Alaun vom Gewichte der Gelatine erstarrt die Gelatinelösung um 5 bis 6 Grad höher (also im Mittel bei 25 bis 26 Grad C.), und der Schmelzpunkt liegt um 15 bis 20 Grad höher (bei ungefähr 45 Grad C.). Mit 30 Proc. Alaun steigt der Erstarrungspunkt bis auf 33 Grad C., ohne dass der Schmelzpunkt viel höher als 48 Grad C. steigen würde.

Selbst die 30 Proc. gewöhnlichen Alaun enthaltende Gelatinelösung kann man wiederholt erstarren lassen und wieder schmelzen. Auch nach dem vollständigen Eintrocknen hat die 15 Proc. Alaun enthaltende Gelatine noch nicht das Aufsaugungsvermögen für kaltes Wasser eingebüsst, obwohl es bedeutend geschwächt erscheint; die Schicht schwillt viel weniger stark auf, als vor dem Alaunzusatz. Sogar 30 Proc. Alaun machen die Gelatine noch nicht indifferent gegen Wasser. (Eder.)

Nach Child Bayley erhöht Zusatz von 5 g Alaunlösung zu einem Liter fünfprocentiger Coignet-Gelatine den Schmelzpunkt um 7 Grad C., und 1,2 g Chloralaun hatte denselben Effect. Mehr Chloralaun darf man nicht zusetzen, weil sonst die Gelatine nicht mehr genug löslich bleibt. (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 506.)

Um Bromsilber-Gelatine-Emulsion zu härten, setzt man auf 1000 ccm Gelatine-Emulsion (unmittelbar vor dem Ueberziehen der Platten) $^1/_2$ bis 1 ccm von folgender Lösung zu: 50 Theile Wasser, 4 Theile gewöhnlichen Alaun und eventuell 4 Theile Glycerin. Stark verdorbene Gelatine[3]) braucht mehr, andere weniger, als die an-

1) Cowan bezeichet 1 g Chromalaun auf 2 Liter flüssiger Emulsion als Maximalzusatz (Phot. Corresp. 1885. S. 101); für gewöhnlich genügt die Hälfte oder ein Viertel davon.

2) Bull. Soc. franç. Phot. 1880. S. 65.

3) D. h. solche, welche sehr schwer erstarrt und stark dem Ablösen und der Kräuselbildung unterworfen ist.

gegebene Menge, um weiche Gelatine zu härten. Oft genügen schon mehrere Tropfen Alaunlösung. Zuviel Alaun ist ebenso schädlich, als ein Uebermaass von Chromalaun (s. S. 45).

Man hat auch empfohlen, das erste Wasser zum Waschen der Emulsion mit 5 Proc. Alaun zu versetzen, um das Kräuseln zu hindern[1]). In diesem Falle nimmt die Gelatine Alaun auf und härtet sich; der Schmelzpunkt steigt. Da aber die Menge des aufgenommenen Alauns nicht genau festzustellen ist, so hält der Verfasser diesen Weg nicht für praktisch die Gelatine vor der Emulsification mit Alaunlösung zu mischen, um sie zu härten.

Die durch Alaunzusatz dicklich gewordene Gelatinelösung wird dann durch Zusatz von Citronensäure wieder flüssig gemacht; solche Behandlung der Gelatine vor ihrer Verarbeitung zu Bromsilber-Emulsion soll die Empfindlichkeit der ammoniakalischen Emulsion erhöhen. (A. Blanc.[2])

Formaldehyd, auch Methanal genannt (COH_2), welches in circa 40procentiger Lösung unter dem Namen Formalin (auch „Tannalin") in den Handel kommt, gerbt Gelatine so ausgiebig, dass sie sogar dem heissen Wasser widersteht. Dies erfolgt nicht nur durch Zusatz von Formalin zur flüssigen Gelatinelösung (0,2 Theile Formalin machen 1 Theil Gelatine unlöslich) und durch Baden der Gelatine in einer wässerigen Lösung, sondern auch durch Einwirkung von Formalindampf auf die Gallerte. Formalin wird in der Photographie seit 1895 verwendet[3]).

Gelatinefolien, gehärtet mit Formalin, kommen (statt Celluloïd) als biegsame Unterlage für Bromsilber-Gelatine (sog. „Gelatoïdfilms") in den Handel, welche aber vor Celluloïdfilms keinerlei Vortheile bieten (Böhrer, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 33; daselbst ist auch die Darstellung von Gelatoïdfilms genau angegeben[4]).

Gelatineplatten, welche nach dem Fixiren Neigung zum Abschwimmen, Blasenbilden oder Kräuseln zeigen, werden sofort gehärtet, wenn man sie nach dem Fixiren (ohne sie vorher abzuspülen) in eine Lösung von 1 Theil Formalin in 20 Theilen Wasser während 5 bis 10 Minuten legt. Der Hauptvortheil des Formalins besteht darin, dass man es unmittelbar nach dem Fixiren anwenden kann (weil es sich mit Fixirnatron nicht zersetzt), was beim Alaunbad nicht möglich

---

1) Warnerke, Phot. Archiv. 1885. S. 30.

2) A. Blanc mischt 30 g Gelatine, welche eine halbe Stunde in Wasser gequollen und geschmolzen ist, mit 50 ccm gesättigter Alaunlösung, wonach die Lösung dicklich wird und durch Zusatz einiger Messerspitzen voll Citronensäure wieder flüssig wird. Diese Masse wird in eine Schale ausgegossen, nach dem Erstarren zerschnitten und gut gewaschen. Diese Gallerte dient zur Bereitung von Silberoxydammoniak-Emulsion. (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 405.)

3) Die Patente der Firma Schering auf Verwendung von Formalin zum Härten von Gelatine datiren vom Jahre 1894. (Vergl. Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 32 u. 406.)

4) Vergl. auch Hauser, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 406.

ist[1]), worauf zuerst E. Vogel hinwies[2]) und was später Bolton[3]) nochmals hervorhob.

Werden Gelatine-Negative mit Formalin gebadet, so härtet sich nicht nur die Gelatineschicht, sondern verliert auch nach dem Trocknen die Adhäsion zur Glasunterlage in so hohem Grade, dass das Ablösen der Gelatinehaut leicht gelingt. Diese Erscheinung wurde zu einer erfolgreichen Methode ausgearbeitet[4]), um gewöhnliche Gelatine-Negative vom Glase abzuziehen (Herstellung verkehrter Hautnegative für Lichtdruckzwecke).

Formalin ist ein Reductionsmittel und wirkt auf Silbersalze allmählich reducirend ein. Deshalb macht das Härten von Gelatine-Emulsion für Auscopirpapier (Aristopapier, welches Chlorsilber mit Silbernitratüberschuss enthält), Schwierigkeiten; man nennt solch gehärtete Gelatinepapiere „Gelatoïd". Auch auf Bromsilber wirkt Formalin nicht günstig; es drückt beim Zusatz zu einer hochempfindlichen Bromsilber-Emulsion von 25 Grad W. die Empfindlichkeit auf 20 Grad W. herab und schädigt die Klarheit der Bildschichte (Böhrer, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 32).

Wird Formalinlösung zu den Entwicklern photographischer Gelatineplatten (Pyrogallol, Hydrochinon, Metol, Eikonogen, Amidol) zugesetzt, so gerbt sich die Gelatine ähnlich wie in rein wässerigen Lösungen, jedoch färben sich die Entwickler stark (Lumière und Seyewetz[5]).

Gerbende und färbende Wirkung von oxydirten Entwicklersubstanzen (Pyrogallol etc.) auf Gelatine oder Gelatine-Negative. Gewisse Entwicklersubstanzen, wie namentlich Pyrogallol, gerben an und für sich die Gelatine, in noch höherem Grade aber wirken die Oxydationsproducte alkalischer Pyrogallollösungen, wie man sie als Entwickler verwendet.

Dies tritt namentlich deutlich in die Erscheinung, wenn man ein Bromsilber-Negativ exponirt und mit alkalischem Pyrogallol entwickelt. In den vom Lichte getroffenen Stellen wird das in Gelatine eingelagerte Bromsilber reducirt und die Entwicklersubstanz entsprechend oxydirt, wobei vielleicht auch eine Wirkung des vom Bromsilber abgespaltenen Broms auf Gelatine sich zugesellen mag. Abgesehen von diesen verwickelten Nebenerscheinungen zeigt sich eine auffallende Gerbung der

---

1) Weil sich Fixirnatron und Alaun unter Schwefelausscheidung gegenseitig zersetzen.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 403.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 529.

4) Zuerst angegeben von Mussat (1895), von Reeb im selben Jahre als Geheimmittel zur Erleichterung des Abziehens von Gelatineplatten in den Handel gebracht und von E. Valenta (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 56) und E. Obernetter (ibid. S. 11), A. Lainer (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 186; 1899. S. 581) publicirt und ausführlich beschrieben.

5) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 35.

Gelatine an den entwickelten Bildstellen, welche zu einer starken Reliefbildung (die Bildstellen sind vertieft), sowie zu einer Färbung der Bildstellen durch die ausgeschiedene organische (oxydirte) Entwicklersubstanz Veranlassung gibt.

Dieses Anfallen von gefärbter Entwicklersubstanz an die Bildstellen photographischer Gelatine-Negative kann man zum Theile auf Absorption des Farbstoffs durch das feinvertheilte metallische Silber zurückführen, theils auf das Anfallen der Färbesubstanz im status nascendi auf die Gelatine, in welche das reducirte Silber eingebettet ist. Jedenfalls bestehen die unter solchen Verhältnissen entstehenden photographischen Gelatine-Negative nicht nur aus metallischem Silber, sondern zum Theile aus einem Farbstoffbilde. Entwicklersubstanzen, welche keine gefärbten gerbenden Oxydationsproducte geben (z. B. Eisenoxalat), geben Gelatine-Negative, welche frei von solchen secundären Farbstoffbildern sind.

Die durch zersetzte Entwicklersubstanzen gefärbten und zugleich gegerbten Bildstellen quellen im Wasser weniger auf, als die unveränderten Stellen, so dass Reliefs entstehen (s. unten).

FÜNFTES CAPITEL.

ÜBER DIE MISCHUNGSVERHÄLTNISSE BEI DER DARSTELLUNG VON GELATINE-EMULSION.

I. Verhältniss von löslichem Bromsalz etc. zum Silbernitrat.

Wenn man Bromkalium und Silbernitrat bei Gegenwart von Gelatine mischt, so pflegt man das erstere vorwalten zu lassen; freies Silbernitrat ist in Berührung mit Gelatine zu sehr zersetzlich und würde in der Bromsilber-Emulsion beim Kochen Zersetzung bewirken, was Verschleierung beim Hervorrufen mit sich bringt. Ein absolut genaues Absättigen des Brom- und Silbersalzes ist wohl theoretisch, aber nicht praktisch möglich; man lässt deshalb das Bromsalz vorwalten. Dasselbe gilt von Chlor- und Jod-Emulsion.

Zur genauen chemischen Umsetzung von 170 Theilen Silbernitrat in Bromsilber, beziehungsweise Chlor- oder Jodsilber, sind folgende äquivalente Mengen von Salzen nothwendig:

119,1	Gewichtstheile	Bromkalium (KBr),
98	"	Bromammonium (NH_4Br),
166,1	"	Jodkalium (KJ),
145	"	Jodammonium (NH_4J),
74,6	"	Chlorkalium (KCl),
58,5	"	Chlornatrium (NaCl),
53,5	"	Chlorammonium (NH_4Cl).

Man beachte, dass aus Gemischen von Jod-, Brom- und Chlorkalium bei Zusatz von Silbernitrat immer zuerst das Jod an das Silber gebunden wird, dann das Brom und erst zuletzt das Chlor (s. S. 8).

II. Mischungsverhältnisse bei Bromsilber-Gelatine mit überschüssigem Alkalibromid.

Wie soll das Verhältniss von Bromkalium zum Silbernitrat in der Praxis sein? Eder hält in Folge zahlreicher Erfahrungen an dem Verhältnisse von 5 Theilen Silbernitrat auf 4 Theile Bromkalium

(= 3,3 Theilen Bromammonium) fest. Es waltet also ein beträchtlicher Ueberschuss von löslichem Alkalibromid vor. Es ist dies dasselbe Verhältniss, welches er im Jahre 1880 auf Grundlage seiner mit Hauptmann Tóth vorgenommenen Versuche als das Beste erkannte.

Bennett empfahl auf 11 Theile Silbernitrat 7 Theile Bromammonium, was auch Wilson annahm; Abney mischt beide im Verhältnisse von $10 : 7^1/_3$ und Burton wie $21 : 12^1/_2$.

Daraus geht hervor, dass Verfasser mehr lösliches Bromid verwendete, als damals gebräuchlich war. Ihn bewogen folgende Gründe: 1. Bei beträchtlichen Mengen von überschüssigem Bromkalium tritt bei langem Kochen oder Behandeln mit Ammoniak nicht leicht Schleier ein; 2. kann das Reifen durch Kochen weiter getrieben werden, als bei geringem Ueberschusse; 3. wirkt das im Bromkalium in der Wärme gelöste und beim Erkalten, sowie beim Verdünnen mit Gelatinelösung und nachfolgendem Waschen ausgeschiedene, äusserst fein zertheilte Bromsilber günstig auf die Platten; 4. können durch unvorsichtiges Abwägen auf unempfindlichen Waagen nicht so leicht Missgriffe geschehen.

Dass das überschüssige Bromkalium günstig wirkt, bestätigte Abney, lange Zeit nachdem das Verhältniss des Verfassers publicirt war. Er constatirte, dass das Verhältniss von 20 Theilen Silbernitrat auf 15 Theile Bromkalium eine viel empfindlichere Emulsion (Siedemethode) gab, als das Verhältniss von 20 : 12[1]). Das Verhältniss 20 : 15 ist aber fast identisch mit dem des Verfassers (nämlich 20 : 16). — Abney erklärt dies daraus, dass Bromsilber in Bromkalium löslich ist und sich beim Erkalten in gelblichen Krystallen ausscheidet, die beim Waschen grünes, hochempfindliches Bromsilber geben.

Nach Newberry ist das Verhältniss von 32,5 g Silbernitrat auf 28,5 g Bromkalium (beim Siedeprocess) das Beste; weniger Bromkalium bewirkt geringere Empfindlichkeit, mehr Bromkalium (z. B. 30 g) gibt gleichfalls eine weniger empfindliche und flaue Emulsion (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1888. S. 469). Debenham, welcher zweimal mehr Bromsalz als Silbernitrat nimmt, dürfte zu weit gehen (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 401).

Enthält eine Emulsion Mengen von überschüssigem Bromkalium, welche obiges Verhältniss bedeutend übersteigt, so erhält man nach der Siedemethode flaue, ja sogar schleierige Emulsionen.

III. Versuche mit überschüssigem Silbernitrat und anderen Silberoxydsalzen in der Bromsilber-Emulsion.

Der Zusatz von überschüssigem Silbernitrat zur Emulsion während ihrer Darstellung ist sehr unvortheilhaft. Es zersetzt sich nämlich beim längeren Erwärmen mit der Gelatine und gibt dann beim Entwickeln Rothschleier; beim Kochen erfolgt die Reduction momentan, unter Umständen bräunt sich dann die ganze Emulsion.

Die Versuche über das Verhalten des freien Silbernitrates in der Gelatine-Emulsion sind alt. Weil man die günstige sensibilisirende Wirkung dieses Salzes in

1) Phot. News. 1881. S. 198; Phot. Wochenbl. 1881. S. 161.

der Collodion-Emulsion kannte, versuchte man es auch in der Gelatine-Emulsion, und der erste Versuch mit einer solchen Gelatine-Emulsion wurde 1871 von dem Entdecker des Verfahrens, Dr. Maddox, gemacht. Genauere Angaben machte Parr (1877[1]). Er fand, dass gewaschene Bromsilber-Gelatine (mit Ueberschuss von löslichem Bromsalz hergestellt) klar arbeitet, aber weniger empfindlich war, als dieselbe Emulsion, die mit ganz wenig Silbernitratlösung vermischt wurde. Die letztere war viel empfindlicher, zersetzte sich aber nach einer Woche, indem sich beim Entwickeln Rothschleier über die Platte deckte.

Auch andere Forscher beobachteten, dass eine Bromsilber-Gelatine-Emulsion empfindlicher wird, wenn sie etwas überschüssiges Silbernitrat enthält, sich aber rasch zersetzt und spätestens nach einer Woche beim Entwickeln mit Pyrogallol einen rothen Schleier gibt, namentlich, wenn der Silbernitratüberschuss nicht sehr gering ist (Berkeley[2]), Monckhoven[3]).

Stosch fand im Anschlusse an diese Angabe, dass auch gewöhnliche Bromsilber-Gelatineplatten bedeutend empfindlicher werden, wenn man sie in einem Gemisch von 100 Theilen Alkohol von 85 Proc. (Brennspiritus), 1 bis 2 ccm einer Lösung von Silbernitrat in Wasser (1 : 15) und 10 ccm Ammoniak badet, nach 3 bis 4 Minuten herausnimmt und trocknet, was längstens 5 Minuten in Anspruch nimmt. Eine solche Platte war vier- bis fünfmal empfindlicher geworden[4]).

Sowohl Vogel als Stosch fanden, dass nach längerer Zeit (circa 12 Stunden) die Empfindlichkeit wieder auf das ursprüngliche Maass sinkt, indem das Silbernitrat allmählich sich freiwillig zersetzt.

Nach Graeter[5]) wird eine gewaschene gewöhnliche Emulsion (in Form von Gallerte) sehr empfindlich, wenn man sie in einer ziemlich concentrirten Lösung von Silberoxydammoniak badet und dann wäscht. Freilich geben dann die meisten Emulsionen Schleier.

Eder und Tóth wiederholten die Versuche mit hochempfindlichen Bromsilber-, sowie Bromjodsilber-Gelatineplatten[6]) und fanden, dass die Empfindlichkeit derselben durch Baden in alkoholischer Silbernitratlösung (auch ohne Ammoniak) gesteigert wird. Aehnlich fanden dieselben die Wirkung von chlorsaurem Silberoxyd[7]), citronensaurem Silberoxyd[8]); essigsaures Silberoxyd verhält sich ähnlich[9]).

---

1) Yearbook of Phot. 1878. S. 93.

2) Phot. News. 1879. S. 195; 1880. S. 202.

3) Phot. Archiv. 1880. S. 195.

4) Phot. Mitth. 1881. Bd. 18, S. 70.

5) Phot. Corresp. 1883. S. 165.

6) Phot. Corresp. 1883. S. 165.

7) Phot. Corresp. 1881. S. 137.

8) Man badet gewöhnliche Gelatineplatten durch 3 bis 5 Minuten in einer gut filtrirten Mischung von 100 ccm Alkohol und $^1/_2$ bis $1^1/_2$ ccm citronensaurer Silberlösung. Die citronensaure Silberlösung wird durch Lösen von 10 g Citronensäure und 10 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser hergestellt. Die Platten werden auf Fliesspapier an einen völlig staubfreien Ort gestellt und getrocknet, was nach einigen Minuten beendigt ist. Solche Platten sind sechs Tage haltbar; ohne Zweifel bleiben sie noch länger unverändert.

9) Nach Ducos du Hauron, welcher die Platten in einer Lösung von 1 Liter Wasser, 5 ccm flüssigem essigsauren Ammoniak und 10 ccm Silbernitrat badet, dann

Räuchern der gesilberten Platten mit concentrirtem Ammoniak unmittelbar vor der Exposition ist günstig. Die Platten werden dann etwas empfindlicher und entwickeln sich mit Kraft.

Eosinsilber, sowie Erythrosinsilber und ähnliche Verbindungen bewirken eine bedeutende Steigerung der Gelbempfindlichkeit der Bromsilber-Emulsion, ohne ihre Gesammtempfindlichkeit für weisses Licht herabzudrücken (s. orthochromatische Platten). Neben Erythrosinsilber fügt man wohl auch noch kleine Mengen freien Silbernitrats zu der bestens (schliesslich mit destillirtem Wasser) gewaschenen und geschmolzenen Gelatine-Emulsion; das Silbernitrat hat in diesem Falle insbesondere die Aufgabe, Spuren von zurückgehaltenem Bromkalium in der Emulsion umzusetzen, weil letzteres sonst das Erythrosinsilber zerlegen würde (s. unten).

Alkoholische Silbernitratlösungen werden auch (nebst Farbensibilisatoren) zur Steigerung der Empfindlichkeit von kornloser, unreifer Emulsion beim Lippmann-schen Photochromieprocess verwendet (s. S. 26).

---

wäscht und trocknet; durch das Wasser sollen die Platten ihre Empfindlichkeit nicht einbüssen, aber haltbarer werden. (Phot. Archiv. 1881. S. 175.)

SECHSTES CAPITEL.

ÜBER DAS REIFEN DER BROMSILBER-GELATINE.

Sofort nach dem Mischen sind Bromsilber-Gelatine-Emulsionen in den meisten Fällen wenig empfindlich. Diese wenig empfindlichen, jedoch sehr feinkörnigen Emulsionen finden eine beschränkt specielle Verwendung, über welche wir bereits auf S. 25 dieses Werkes berichtet haben. Durch eine gewisse Behandlungsweise (längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen in neutraler oder schwach saurer Lösung oder noch rascher bei Gegenwart von Ammoniak und gewissen anderen Präparaten) wird die Bromsilber-Gelatine empfindlicher. Dieses Wachsen der Empfindlichkeit nennt man das „Reifen“. Die Steigerung der Empfindlichkeit während des Reifens kann das Zwei- oder Dreifache, ja sogar das Fünfzig- bis Hundertfache betragen.

In der Praxis der gewöhnlichen Photographie werden ausschliesslich hochempfindliche, „gereifte“ Bromsilber-Emulsionen verwendet und zu diesem Zwecke in grossem Maassstabe fabriksmässig hergestellt.

Man kann annehmen, dass das „Reifen“ der Bromsilber-Emulsion an die Umwandlung der pulverigen Bromsilbermodification von Stas in die körnige Modification gebunden ist. Nach dieser Ansicht würde die steigende Empfindlichkeit und das Wachsen des Kornes bei Bromsilber-Emulsion beim andauernden Reifen dem Entstehen von labileren grösseren Moleculcomplexen zuzuschreiben sein.

Prof. Ostwald ist nicht dieser Ansicht, weil alle chemischen Verbindungen eine Neigung zeigen, in stabilere überzugehen. Ostwald glaubt, dass das Bromsilber langsam mit der Gelatine (beim Digeriren) eine Verbindung eingeht (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 402). Wenn auch die Bindung von Gelatine in der Emulsion eine Thatsache ist (welche, nebenbei bemerkt, zuerst von Eder experimentell gezeigt wurde), und wenn auch die gebundene Gelatine ohne Zweifel (nach Eder) die Rolle eines chemischen Sensibilisators spielt, so stimmt die Ostwald'sche Ansicht dennoch nicht genügend mit der von Stas bewiesenen Thatsache, dass Bromsilber auch beim Kochen mit reinem Wasser in eine lichtempfindlichere Form übergeht, weshalb die obenerwähnte Ansicht richtiger sein dürfte.

I. Reifen in der Kälte.

Das Reifen (Empfindlicherwerden) von Bromsilber-Gelatine in der Kälte erfolgt sowohl in der gallertartig erstarrten Emulsion, als auch bei der flüssigen; der letztere Fall tritt ein, wenn der Gelatinegehalt so gering ist, dass die Flüssigkeit das Erstarrungsvermögen verloren hat. Auch Bromsilber, in Gummi arabicum emulsificirt, reift in der Kälte etwas nach.

In trockenem Zustande steigert sich die Lichtempfindlichkeit von Bromsilber-Gelatineplatten noch längere Zeit bis zu einer gewissen Grenze schon beim Lagern bei gewöhnlicher Temperatur.

A. Reifen von flüssiger Bromsilber-Gelatine in der Kälte.

Ganz verdünnte Gelatinelösungen (z. B. solche von $^1/_2$ Proc. Gelatinegehalt) erstarren in der Kälte nicht; mischt man diese mit Bromkalium und hierauf mit Silberlösung, so bildet sich eine Emulsion, welche oft auch grossflockiges Bromsilber enthält. War auch Alkohol zugegen, so erfolgt ein feinerer Niederschlag. In neutraler oder saurer Lösung reift solche Emulsion bei 10 bis 20 Grad C. sehr schwer; rasch dagegen bei Gegenwart von etwas Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak.

Darauf gründeten Cowan, Henderson u. A. Methoden, um hochempfindliche Emulsion herzustellen. Gewöhnlich ist hierbei das Ammoniak schon während des Mischens vorhanden (s. weiter unten den Henderson'schen Process); jedoch kann man auch in neutraler Lösung mischen und dann erst das Ammoniak zusetzen[1]).

B. Reifen der gallertartig erstarrten Bromsilber-Gelatine in der Kälte.

Eine zur Gallerte erstarrte Bromsilber-Gelatine gewinnt beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur allmählich an Empfindlichkeit. Diese Beobachtung machte schon Monckhoven[2]). Abney wies zuerst mit Nachdruck darauf hin, dass eine gekochte, an und für sich schon hochempfindliche Bromsilber-Gelatine schon nach eintägigem Stehen in der Kälte eine Empfindlichkeitszunahme zeigte, welche mit dem zweiten und dritten Tag sich vergrösserte[3]). In neutraler oder saurer Emulsion ist jedoch das Reifen in der Kälte gering[4]) und kommt höchstens auf das Zweifache. Bei Gegenwart von Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak oder Soda reift die Gallerte

1) Burton mischte die Emulsion, welche sehr wenig Leim (1 : 800 Flüssigkeit) enthielt, bei 77 Grad C., kühlte möglichst schnell ab und versetzte mit 1 Proc. Ammoniak; schon nach 4 Tagen erhielt er die Empfindlichkeit einer gekochten Emulsion (Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 18; Phot. Wochenbl. 1882. S. 31).

2) Phot. Archiv. 1880. S. 197; aus Traité général de Phot.

3) Phot. News. 1880. S. 567; Phot. Mitth. Bd. 17, T. 231.

4) Lässt man gewaschene Emulsion durch 3 bis 8 Tage an einem kühlen Ort stehen und sorgt durch Besprengungen mit carbolsäurehaltigem Weingeist, dass sie nicht fault, so wächst die Empfindlichkeit nur wenig; dagegen ist die Zunahme der Intensität (Dichte der Negative) sehr merklich.

bedeutender, was Eder schon 1880 publicirte[1]) und Burton[2]) (1882) u. A. neuerdings bestätigten.

Emulsionen, welche aus Silberoxydammoniak hergestellt sind und in der Wärme bis zur Erzielung einer guten Empfindlichkeit digerirt sind, enthalten reichlich Ammoniak und reifen ungewaschen beim Stehen in Gallertform in flachen Schalen nach 1 bis 2 Tagen (oder bei niedriger Temperatur nach längerer Zeit) sehr stark, wie Cowan[3]) angab. Obige Angaben gelten für frisch gemischte, ungewaschene Emulsionen. — Auch die gewaschenen Emulsionen reifen in gallertigem Zustande (selbst im Wasser) in einigen Tagen merklich; oft steigt die Empfindlichkeit um das Doppelte.

C. Steigerung der Empfindlichkeit von fertigen Bromsilber-Gelatineplatten beim Aufbewahren in trockenem Zustande.

Frisch bereitete Bromsilber-Trockenplatten gewinnen beim Lagern während beiläufig 6 Monaten merklich an Empfindlichkeit. Max Wolf constatirte bei Trockenplatten des Handels eine Empfindlichkeitszunahme in einzelnen Fällen sogar um das Drei- bis Vierfache. Die Empfindlichkeitszunahme steigert sich aber keineswegs unbegrenzt, sondern erreicht bald ein Maximum (z. B. nach 5 bis 7 Monaten), auf dem sie sich längere Zeit hält (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1892. S. 258).

Die Steigerung der Empfindlichkeit von Trockenplatten durch zweijähriges Lagern constatirte Schwarz, und zwar von 19 Grad auf 26 Grad Warnerke, d. i. eine Steigerung der Empfindlichkeit um das Vier- bis Fünffache. Orthochromatische Platten waren zwei- bis viermal empfindlicher geworden, hatten aber Randschleier erhalten (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 509).

II. Einfluss des Erstarrens der Bromsilber-Gelatine auf das Reifen. (Zweimaliges Schmelzen.)

Ein zweimaliges Erstarren und Schmelzen der Emulsion übt einen günstigen Einfluss auf die Empfindlichkeit. Henderson[4]) constatirte, dass, wenn man eine gewaschene Emulsion in zwei Theile theilt und den ersten geschmolzen erhält, den zweiten aber abwechselnd eben schmelzen und gerade wieder erstarren lässt, diese letztere Hälfte weit empfindlicher ist (vergl. auch S. 58). Man benutzt in der Fabrikation von Emulsion diese Erscheinung, um eine wenig empfindliche schleierlose Emulsion nach beendigter Emulsionirung und erfolgtem Waschen empfindlicher zu machen. Manche Fabrikanten verwenden stets nur eine Emulsion, welche nach dem Waschen geschmolzen und erstarren gelassen wird, worauf man sie am nächsten Tage verwendet, oder in einem Eisschranke durch 1 bis 2 Wochen aufbewahrt. — Eine Spur Soda (oder Ammoniak) in der Emulsion befördert hierbei das Reifen sehr (s. S. 60).

---

1) Erste Auflage dieses Werkes S. 15.
2) Phot. News. 1882. S. 281.
3) Phot. News. 1882. S. 753.
4) Phot. Wochenbl. 1883. S. 304.

III. Das Reifen der Emulsion durch Digeriren in der Wärme.

A. Ungewaschene Emulsionen.

Wird eine Gelatine-Emulsion von normaler Concentration[1]), welche emulsificirtes Bromsilber nebst überschüssigem löslichen Bromid und den durch Doppelzersetzung von Silbernitrat und Bromsalz entstandenen Nitraten enthält, längere Zeit erwärmt, so bildet sich fein zertheiltes körniges Bromsilber, welches aber immer noch sehr feine Emulsionen gibt. Dünne Schichten erscheinen im auffallenden Lichte gelblichgrün (Stich ins Olivengrüne), im durchfallenden blau- bis rothviolett. Dieses Bromsilber ist ausserordentlich lichtempfindlich und wird deshalb auch als „hochempfindliches“ oder „gereiftes“ Bromsilber bezeichnet (über den Zusammenhang zwischen Farbe der Emulsion und deren Empfindlichkeit siehe auch weiter unten).

Durch weiteres Erwärmen und andere Umstände, welche das Zusammenballen der Partikelchen begünstigen, kann das fein zertheilte körnige Bromsilber grobkörnig werden. Es ist dann wohl noch immer hochempfindlich, aber das grobe Korn macht die Schichten photographisch schlecht verwendbar. Es wäre aber ein Irrthum, zu glauben, das grobkörnige Bromsilber müsse immer empfindlicher sein als das fein zertheilte körnige.

Mischt man Silbernitrat, überschüssiges Bromkalium, Gelatine und Wasser und lässt es bei 30 bis 40 Grad C. im Wasserbade mehrere Tage lang stehen, so steigt die Empfindlichkeit um das Doppelte bis Zehnfache, worauf Bennett[2]) zuerst im Jahre 1878 eine Methode zur Herstellung empfindlicher Emulsion gründete, welche wegen ihrer Langwierigkeit und weil die Gelatine stark angegriffen wird, aber bald wieder aufgegeben wurde. — Bei diesen und ähnlichen Reifungsprocessen wächst das Korn des Bromsilbers (nach 5 Tagen) von 0,0008 mm auf 0,003 mm (Eder[3]).

Diese Angaben gelten insbesondere für Bromsilber mit überschüssigem löslichen Bromid. Das mit überschüssigem Silbernitrat präparirte, sorgfältig gewaschene und dann in Gelatine emulsionirte Bromsilber erfährt beim Digeriren bald eine Zersetzung. Das mit überschüssigem Bromkalium digerirte Bromsilber nimmt langsam, aber allmählich an Lichtempfindlichkeit zu und überholt in dieser Richtung bald das vorige.

---

1) Unter Emulsionen von „normaler Concentration“ versteht Verfasser solche, bei welchen gleich von Anfang an alle Gelatine und Salze und das ganze Wasser beigemischt ist; also etwa 30 g Silbernitrat, 24 g Bromkalium, 30 bis 50 g Gelatine und ungefähr 600 g Wasser. (Unterschied von jenen Emulsionen, bei welchen nur mit einem Bruchtheil der Gesammtgelatine emulsificirt und der Rest erst nach beendigter Digestion zugesetzt wird.)

2) Phot. News. 1878. Auch Phot. Corresp. 1878. Bd. 15, S. 212 und 1879; Bd. 16, S. 87.

3) Siehe Eder, „Mikroskopische Messungen bei Bromsilber-Gelatine-Emulsionen“. Phot. Corresp. 1880. Bd. 17, S. 30.

Wird die Digestion der Bromsilber-Gelatine sehr lange (8 bis 14 Tage und darüber) fortgesetzt, so erleidet das fein zertheilte körnige Bromsilber meistens eine weitere beträchtliche Vergrösserung des Kornes. Es bilden sich Klumpen von etwa 0,02 bis 0,04 mm. Diese sind schon dem freien Auge sichtbar und bestehen meistens aus zersetztem Bromsilber, welches sich auch bei Lichtausschluss mit dem Entwickler schwärzt. Man sagt in diesem Falle, die Emulsionsplatten zeigen „Schleier". Verminderung der Gelatine, Abwesenheit von überschüssigem Bromkalium, sowie Erhöhung der Temperatur über 60 Grad C. begünstigt die Bildung dieser Klumpen; Anwesenheit von Bromkalium etc. verhindert sie lange Zeit. Es ist charakteristisch, dass die grösseren Bromsilberpartikelchen von fein zertheiltem körnigen Bromsilber sich leichter im Entwickler schwärzen, als die Theilchen des feinzertheilten pulverigen [1]. Namentlich die erwähnten ganz groben Klumpen von Bromsilber werden von dem normalen Entwickler ohne jede vorausgegangene Lichtwirkung geschwärzt [2]. Es wird beim Bromsilber die chemische Reducirbarkeit mit der Zunahme der Dichtigkeit des Bromsilbers, ebenso wie die Zersetzbarkeit im Lichte, vermehrt und erleichtert. Das entwickelte und fixirte Negativ zeigt im metallischen Silber ein mehr oder weniger feines Korn, welches ganz dem Korn des Bromsilbers entspricht.

Bei 60 Grad C. ist die Emulsion nach einer Viertelstunde nur theilweise, nach 1 bis 3 Stunden ziemlich vollständig in die empfindlichere Form umgewandelt. Sie lässt in der Durchsicht nur wenig rothes Licht durchfallen und ist nach 4 Stunden besser gereift, wie man es bei 40 Grad nach 4 Tagen nicht erreicht hätte. In siedendem Wasser (bei 100 Grad C.) geht die moleculare Umwandlung des Bromsilbers am raschesten vor sich. Schon nach 10 Minuten langem Sieden ist sie häufig vollendet und nach $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Stunde fast immer vollkommen, wo man ungefähr dieselbe Empfindlichkeit erhält, wie nach dem sechstägigen Digeriren bei 35 bis 40 Grad C. [3]).

Im Allgemeinen fand Eder, dass ein halbstündiges Erhitzen auf 100 Grad C. einer Bromsilber-Gelatine ungefähr gleichen Effect gibt, wie ein- bis zweistündiges Erwärmen auf 70 bis 80 Grad C.

Nach Graeter gibt $^1/_4$stündiges Kochen in Papin's Topf bei 140 Grad C. (4 Atmosphären Druck) dasselbe Resultat, wie einstündiges bei 100 Grad C.

---

1) Ueberzieht man mit solcher Emulsion Platten, so senkt sich das grobkörnige Bromsilber nieder, zur Glasseite zu; beim Entwickeln bleibt dann die Oberseite der Schicht klar, die Unterseite aber verschleiert rasch (vergl. S. 64).

2) Diese Beobachtung machte Verfasser bei seinen mikroskopischen Messungen und Vergleichungen verschiedener Platten vor und nach dem Entwickeln (s. Phot. Corresp. 1880. Bd. 17, S. 30).

3) Die Priorität der Entdeckung, dass die Bromsilber-Gelatine-Emulsion bei hoher Temperatur schneller als bei 30 bis 40 Grad C. in die hochempfindliche Modification übergeht, gebührt zwei Engländern. Worthley fand bekanntlich, dass Digeriren bei 60 Grad C. die Gelatine-Emulsion in wenigen Stunden ebenso empfindlich mache, als bei niedrigerer Temperatur durch viele Tage (Brit. Journ. of Phot. 1876. Bd. 23, S. 307; auch Phot. Mitth. 1876. Bd. 13, S. 173). Weniger bekannt ist es, dass Mansfield in der irländischen photographischen Gesellschaft am 13. August 1879 (Brit. Journ. of Phot. 1879. Bd. 26, S. 403) schon vorschlug, die Emulsion durch 10 Minuten kochend zu erhalten, anstatt sie lange Zeit in lauwarmem Wasser zu digeriren.

Bei länger als halb- bis einstündigem Sieden tritt häufig (aber nicht immer!!) Verschleierung der Bromsilber-Gelatine ein; es hängt dies von der Qualität der Gelatine ab.

B. Reifen der gewaschenen Emulsionen in der Wärme.

Wird eine gewaschene Bromsilber-Gelatine-Emulsion längere Zeit bei gelinder Wärme flüssig erhalten, so steigt die Empfindlichkeit derselben merklich. Gut gewaschene Emulsionen, welche vollkommen neutral reagiren und vollkommen schleierlos sind, kann man 6 bis 8 Stunden bei 38 bis 40 Grad C. erwärmen und dadurch die ursprüngliche Empfindlichkeit ungefähr um die Hälfte steigern; unmittelbar vor dem Giessen muss aber dann der Emulsion Chromalaun zugesetzt werden (s. diesen), um zu verhindern, dass die Gelatine sich vom Glase ablöst.

Emulsionen, welche Neigung zur Schleierbildung zeigen, werden bei dieser Procedur stark schleierig, ohne wesentlichen Empfindlichkeitsgewinn.

Bei Gegenwart einer Spur Säure findet das nachträgliche Reifen der gewaschenen Emulsion nur in sehr geringem Grade statt. Bei geringer alkalischer Reaction der Emulsion aber ist die Empfindlichkeitssteigerung eine sehr bemerkenswerthe; besonders sind hier Ammoniak, kohlensaures Ammoniak oder Soda zu nennen (s. S. 60). Damit diese Alkalien bei der Digestion der gewaschenen Emulsion keine Schleier erzeugen, ist es vortheilhaft, eine Spur Bromammonium hierbei zuzusetzen (s. unten).

IV. Einfluss der Concentration der Flüssigkeiten auf die Empfindlichkeit der Emulsion.

A. Reifen der Emulsion in gelatinereichen Lösungen.

Es ist für das Resultat durchaus nicht gleichgültig, ob beim Mischen von Bromkalium und Gelatine mit der Silbernitratlösung die Lösungen mit viel oder wenig Wasser verdünnt waren. Darauf hat Monckhoven schon vor längerer Zeit aufmerksam gemacht[1]). Die mit wenig Wasser verdünnten Emulsionen reifen rascher.

Eine concentrirte Emulsion gewinnt beim Sieden in 10 Minuten eine grössere Empfindlichkeit, als eine zwei- bis dreimal verdünntere in 30 Minuten. Zu sehr concentrirte Emulsionen schleiern (unter sonst gleichen Umständen) oft schon nach 20 Minuten langem Kochen und sollen deshalb stark mit Salzsäure oder Salpetersäure eingesäuert sein, während die verdünnten $^3/_4$ bis 2 Stunden aushalten.

Wenn die concentrirten Emulsionen beim Sieden kein grobkörniges, sand- oder klumpenartiges Bromsilber ausscheiden sollen, so müssen sie

1) Phot. Archiv. 1880. S. 192; aus Traité général du Photographie.

ziemlich viel Gelatine (etwa 10 Proc.) enthalten. In gelatinearmen Lösungen ist eine bedeutende Concentration nicht von Vortheil begleitet, weil zuviel Bromsilber zu Boden fällt.

B. Reifen der Emulsion in gelatinearmen Lösungen.

Emulsificirt man Bromsilber mit dem normalen Quantum Wasser und reichlichem Gelatinegehalt (z. B. gleichviel Bromsilber und Gelatine), so erfolgt das Reifen in der Wärme ziemlich langsam. Vermindert man unter sonst gleich bleibenden Mischungsverhältnissen den Gehalt der Gelatine bedeutend (z. B. $^1/_{10}$ vom Gewichte des Silbernitrates), so erfolgt das Reifen sowohl beim Sieden, als auch beim Digeriren mit Ammoniak rascher, und die Empfindlichkeit kann meistens höher gesteigert werden. Es scheint in den gelatinearmen, sehr dünnflüssigen Lösungen das Bromsilber sich leichter in die empfindliche Modification umzusetzen.

Man pflegt sehr häufig bei der Darstellung der Emulsion nicht den vollen Gelatinegehalt zu verwenden, sondern nur $^1/_3$ bis $^2/_3$ derselben oder einen noch kleineren Bruchtheil (z. B. bei der Henderson-Emulsion) und fügt den Rest erst nach beendigter Digestion zu. Dadurch wird auch die Gallerte widerstandsfähiger.

Am weitesten in dieser Richtung ging wohl Burton, welcher dem Wasser beim Emulsificiren nur $^1/_{800}$ Gelatine zusetzte und die sehr stark wasserhaltige Emulsion nach dem Kochen absetzen liess; das sedimentirte Bromsilber wurde dann in genügend viel Gelatine neuerdings emulsificirt (s. Cap. Emulsionsbereitung). Die Methode fand Eder jedoch nicht praktisch, weil den damit hergestellten Bildern die Kraft und Brillanz mangelt.

Ist das Wasserquantum der ganzen Mischung sehr klein und ausserdem noch die Menge der Gelatine vermindert, so bildet sich wohl durch das Zusammenwirken der beiden günstigen Umstände sehr empfindliches Bromsilber; allein die concentrirte Silbersalz- und Bromsalzlösung liefert bei Mangel von genügender Gelatine grobe und körnige (selbst flockige) Emulsionen von schlechten photographischen Eigenschaften.

Ammoniakalische Emulsionen geben bei Gegenwart von wenig Gelatine rasch sehr empfindliche Emulsionen, jedoch entsteht leicht sog. Grünschleier beim Entwickeln des Bildes mit Pyro und Ammoniak[1]). Die Schicht wird auch stark transparent, und die Gradation in den hohen Lichtern ist schlecht und die Platten fixiren langsam. Besser verläuft der Process in sehr gelatinearmen Lösungen, wenn gleichzeitig Alkohol zugegen ist (s. S. 54, ferner bei „Zusätzen zur Emulsion".)

---

1) Mit dem Pottasche- oder Soda-Entwickler, ferner mit dem Eisenoxalat-Entwickler oder Hydrochinon kommt diese Art von Grünschleier nicht zum Vorschein.

V. Einfluss der Wärme auf trockene Bromsilber-Gelatine.

Vergl. hierüber S. 80 und 82; ferner Cap. VII.

VI. Einfluss von Ammoniak und anderen Alkalien auf das Reifen der Bromsilber-Gelatine.

Man muss wohl unterscheiden zwischen dem Einfluss des Ammoniaks und der Alkalien a) auf die Bromsilber-Gelatine während ihrer Darstellung und b) auf fertige Emulsionen oder Platten.

A. Wirkung des Ammoniaks etc. auf flüssige ungewaschene Bromsilber-Gelatine während ihrer Darstellung.

Schon Johnston schlug im Photographic Almanac für 1877, S. 85, den Zusatz von etwas Ammoniak zur Emulsion vor, und Monckhoven machte zuerst 1879 mit Nachdruck darauf aufmerksam[1]), dass eine mit etwas Ammoniak erwärmte Emulsion in einigen Stunden dieselbe Empfindlichkeit erlangt, als wenn man sie in neutralem Zustande durch mehrere Tage erwärmt. Da das Ammoniak nur unter gewissen Bedingungen gute, sonst aber schlechte Resultate (Schleier) gibt, so gab Monckhoven später das Ammoniak auf. Die Bedingungen, unter welchen das Ammoniak günstig wirkt, hat Eder zuerst 1880 genau festgestellt und damals veröffentlicht[2]). Erst von da ab wurde mit Ammoniak vielfach mit Erfolg gearbeitet.

Ammoniak, kohlensaures Ammoniak oder kohlensaures Natron beschleunigen schon in der Kälte das Reifen der Bromsilber-Gelatine, was Eder schon 1880 veröffentlichte[3]) und Burton und Andere bestätigten (s. S. 54). Diese Substanzen vermehren auch die Intensität der Negative und machen die Emulsion sahniger. Gekochte Emulsion wird durch nachträglichen Zusatz dieser Substanzen wesentlich intensiver, und auch noch empfindlicher.

Man kann zur flüssigen ungewaschenen Emulsion 1 bis 2 Proc. Ammoniak (d = 0,91) hinzufügen. Bei dem erwähnten normalen Ammoniakzusatz ist die Kornvergrösserung eine mässige, wie sie überhaupt beim Modificiren des Bromsilbers eintritt, und für die Zartheit des Bildes in keinerlei Weise nachtheilig. Bei mehr Ammoniak aber bildet sich häufig ein störend grobes Korn, welches in der Copie für das freie Auge sichtbar wird. 5 Proc. Ammoniak greifen die Gelatine beim Erwärmen schon stark an, rauben ihr bei längerer Digestion das Erstarrungs-

1) Phot. Corresp. 1879. S. 197; aus Bull. de l'Assoc. Belge de Phot.

2) Sitzungsbericht der Wiener Akademie der Wissenschaften. 1880. Bd. 81. April-Heft. Phot. Corresp. 1880. S. 143.

3) Erste Auflage dieses Werkes S. 15.

vermögen und verursachen häufig Schleier. Bei einer längeren (12- bis 24 stündigen) Digestion mit Ammoniak zersetzt sich jedoch das Bromsilber partiell und gibt Schleier.

Bei höherer Temperatur als 50 Grad C. gibt eine ungewaschene Emulsion, welche 1 bis 2 Proc. Ammoniak (d = 0,91) enthält, häufig Schleier. Manche Gelatine verträgt wohl eine halbstündige Digestion mit Ammoniak bei 70 Grad C., und Jodbrom-Emulsion ist viel widerstandsfähiger als reine Brom-Emulsion. Viele Gelatinesorten aber geben schon nach halbstündiger Erwärmung mit Ammoniak Schleier, weshalb Eder empfiehlt, für gewöhnlich die Temperaturgrenze von 40 bis 50 Grad C. nicht zu übersteigen und nicht länger als eine Stunde zu digeriren. Rapid-Emulsionen werden bei 50 bis 60 Grad C. hergestellt.

Kocht man eine Emulsion und setzt nach dem Erkalten auf 30 bis 40 Grad C. nur eine Spur Ammoniak zu, welche die Flüssigkeit alkalisch macht (z. B. 1 Tropfen 100 ccm Emulsion), so reift die Emulsion beim Stehen in der Kälte vor dem Waschen schon nach einem Tage ziemlich stark (s. S. 54).

Eine Methode der Emulsionsdarstellung beruht darauf, dass man eine schwach saure Emulsion kocht (z. B. $^1/_2$ Stunde), dann auf 40 Grad C. abkühlt, mit 1 bis 3 Proc. Ammoniak versetzt und bei dieser Temperatur noch $^1/_2$ Stunde stehen lässt.

In der mit Ammoniak hergestellten, dann vollkommen gewaschenen Emulsion ist kein Ammoniak mehr enthalten, was durch Rammelsberg's Beobachtung, dass das Ammoniak vom Bromsilber durch Waschen vollständig zu entfernen ist, bestätigt wird[1]) (vergl. auch S. 13).

Die Anwendung des Aetzammoniaks als eines die Intensität steigernden Mittels bringt mitunter folgende Uebelstände mit sich: 1. Die Intensität ist häufig zu gross, d. h. die Negative für Portraits zu hart; 2. die Emulsion gibt mit schlechter Gelatine Schleier und löst sich beim Fixiren von der Platte. Dennoch sind die Vorzüge, besonders mit Hinblick auf die Empfindlichkeit, so gross, dass die meisten Fabrikanten bei der Herstellung der Emulsion sich des Ammoniaks bedienen.

Weniger energisch als Ammoniak wirkt das kohlensaure Ammoniak, auf dessen günstige Wirkung, welche dem Ammoniak ähnlich ist, Eder schon im April 1880 aufmerksam gemacht hatte[2]). Später gab Forrest eine Methode an[3]), welche darin bestand, dass er eine mit

1) Rammelsberg, Gmelin's Handb. d. Chemie. 6. Aufl. 3. Bd., S. 961.

2) Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften. 1880. Bd. 81. Phot. Corresp. 1880. S. 143.

3) Phot. Archiv. 1881. S. 38.

kohlensaurem Ammoniak versetzte Bromsilber-Gelatine 10 bis 20 Minuten kochte. Eder erhielt günstige Resultate, wenn er eine in neutraler oder schwach saurer Lösung gekochte Bromsilber-Gelatine bei etwa 40 bis 50 Grad C. mit 2 bis 5 Proc. einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak (1:10) durch $^1/_2$ bis 2 Stunden nachdigerirte, oder auch durch 48 Stunden kalt stehen liess. Dadurch wird die Kraft der Negative gesteigert, ohne Härten zu geben, und eine Verschleierung ist kaum denkbar. Zugleich wird die Emulsion sahniger und undurchsichtiger. Die Emulsionen werden aber nicht so empfindlich, als mit Ammoniak.

B. Wirkung von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak auf Bromsilber im Entstehungszustande.

Es ist für das Endresultat durchaus nicht gleichgültig, ob man das Bromsilber in neutraler oder saurer Lösung emulsificirt und dann erst zum fertigen Bromsilber Ammoniak hinzufügt oder ob das Ammoniak schon während des Mischens anwesend ist. Im letzteren Falle — wenn es während des Entstehens des Bromsilbers zugegen ist — ist die Wirkung bedeutender, d. h. es bewirkt eine raschere und höhere Steigerung der Empfindlichkeit als im ersteren Falle.

Sehr rasch erfolgt das Reifen der Emulsion, wenn man das Silbernitrat mit Ammoniak versetzt und die ammoniakalische Silberlösung (s. S. 10) in die Bromsilber-Gelatinelösung giesst. Die ersten Versuche in dieser Richtung sah Eder bei Hauptmann Pizzighelli 1880. Die durch Eder ermittelten und im selben Jahre publicirten günstigen Bedingungen und Verhältnisse führten ihn zu seiner „Methode I mit Silberoxydammoniak“ der ersten Auflage dieses Werkes (1881).

Aehnlich wirkt eine Auflösung von citronensaurem Silberoxyd in überschüssigem Ammoniak (s. S. 12); diese Methode Eder's ist weiter unten ausführlich beschrieben.

Ebenso rasch erfolgt das Reifen, wenn man Ammoniak zur Bromkalium-Gelatinelösung fügt und die Silbernitratlösung wie gewöhnlich zusetzt. Auch hier wirkt das Ammoniak im Momente des Entstehens auf das Bromsilber ein.

C. Ammoniak in der flüssigen gewaschenen Emulsion vor der Präparation der Platten.

Alkalien wirken auf gewaschene Bromsilber-Gelatine sehr energisch, weil das verzögernde Bromammonium und salpetersaure Ammoniak etc. entfernt sind. Trotzdem kann man einen ganz geringen Ammoniakzusatz machen, um nachträglich noch die Empfindlichkeit zu steigern, z. B. 1 Tropfen concentrirtes Ammoniak (d = 0,91) vermischt mit etwas

Wasser auf 1 bis 2 Liter Emulsion; es ist wohl gerathen, in diesem Falle auch eine Spur Bromammonium zuzusetzen (s. unten). Henderson[1]) beschrieb sogar Fälle, wo man noch weit mehr Ammoniak, als hier angegeben ist, zusetzen kann.

Wurde eine gute, schleierlose Emulsion von 14 Grad Warnerke mit Ammoniak versetzt (1 Tropfen pro 30 g Emulsion) und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen, so stieg die Empfindlichkeit auf 21 Grad Warnerke nach 4 Tagen, das ist um das Fünffache; es zeigte sich aber schon der Beginn von Grünschleier, und einige Tage später war starker Rothschleier entstanden und die Empfindlichkeit wieder auf 17 Grad Warnerke gesunken[2]).

Gelatine-Emulsionen, welche mit Ammoniak dargestellt sind, halten oft in Folge mangelhaften Waschens Ammoniak zurück; schmilzt man sie dann zum zweiten Male, so steigt dann die Empfindlichkeit bedeutend, z. B. in einem von Cowan beobachteten Falle auf das Achtfache[3]). Weil dann meistens auch Bromsalze zugegen sind, so wird dadurch der Verschleierung vorgebeugt (vergl. auch S. 50).

Kohlensaures Ammoniak (einige Tropfen einer zehnprocentigen Lösung pro 1 Liter Emulsion) wirkt weniger heftig als Ammoniak und bringt auch weniger Gefahr der Verschleierung mit sich.

Ueber Soda s. bei den „Zusätzen zur Emulsion“.

D. Wirkung von gasförmigem und flüssigem Ammoniak auf Bromsilber-Gelatineplatten.

Auch auf fertige Bromsilber-Gelatineplatten hat Ammoniak eine Wirkung, welche nicht unähnlich jener ist, welche es während der Herstellung der Emulsion äussert.

Badet man eine unempfindliche Gelatineplatte in einer schwachen Ammoniaklösung (z. B. 1 bis 10 ccm Ammoniak pro 100 ccm Wasser) und trocknet sie dann, so wird die Platte empfindlicher und entwickelt sich viel schneller und kräftiger, als vor dieser Behandlung. Jedoch muss man vorsichtig sein, da bei der Anwendung von zu starkem Ammoniak sich Schleier einstellen[4]).

Wenn man trockene Bromsilber-Gelatineplatten durch einige Minuten den Dämpfen von starkem Ammoniak — wie sie sich bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig entwickeln — aussetzt und sofort in die Camera zur Exposition bringt, so werden sie ganz merklich empfindlicher.

Feuchte Bromsilber-Gelatineplatten, welche man unter einer geschlossenen Glasglocke Ammoniakdämpfen aussetzt, werden empfindlicher

1) Phot. News. 1883. S. 78.
2) Phot. News. 1882. S. 753.
3) Phot. News. 1883. S. 270.
4) Phot. News. 1881. S. 97; Phot. Wochenbl. 1881. S. 86.

und grobkörniger, und mit der Zeit bildet sich eine netzartige, theilweise transparente Ausscheidung von grobkörnigem Bromsilber, welche wie Eisblumen an Fenstern aussieht (Eder).

Dr. Lohse (Phot. Archiv. 1888. S. 139) stellte eine feinkörnige, unempfindliche Emulsion durch Mischen von Silbernitrat, Gelatine und Bromammonium her, welche er nach dem Waschen auf Glasplatten auftrug und noch feucht Ammoniakdämpfen aussetzte; die Empfindlichkeit wuchs, aber das Korn war zu grob. Er badete deshalb trockene Platten in Alkohol (50 Proc.), worauf er sie mit Ammoniak räucherte. Die Empfindlichkeit ist gering, aber das Korn fein.

Tränkt man Gelatine mit einer Lösung von Bromsilber in Ammoniak, so bemerkt man nach dem Trocknen nicht die Ausscheidung (Trübung) von Bromsilber. Die Schicht gibt kein entwicklungsfähiges Bild im Oxalat-Entwickler, sondern eine allgemeine Reduction (Grünschleier[1]).

VII. Vorkommen von Bromsilber in verschiedenen Reifestadien in derselben Emulsion.

Bromsilber-Gelatine enthält immer Bromsilber in verschiedenen Reifestadien emulsificirt; der anfangs entstehende Theil des Bromsilbers entsteht zu Beginn des Mischens im grösseren Ueberschusse von Bromammonium etc. als der zuletzt entstehende. Arbeitet man mit Silberoxydammoniak, so wechselt auch die Quantität des Ammoniaks während des Mischens. Ein Theil wird natürlich auch länger digerirt: gewisse Partien an der Flaschenwandung werden bei anderer Temperatur früher erhitzt als jene in der Mitte etc.

Die Richtigkeit dieser Speculationen lässt sich auch experimentell nachweisen: Kocht man eine verdünnte gelatinearme Emulsion durch 3 Stunden, trennt durch Absetzenlassen die Sedimente in verschiedene Partien, je nachdem sie mehr oder weniger rasch absetzen, so ergibt sich: das grobkörnige Bromsilber, welches sich zuerst absetzt, gibt bei der neutralen Emulsification in Gelatine eine transparente Emulsion, welche im Warnerke-Sensitometer 14 Grad nebst schwachem Schleier zeigt. Die zweite Partie gibt eine feine Emulsion und 24 Grad; die dritte Partie (die feinste, welche zuletzt sedimentirt) gibt 21 Grad W. und ist schleierfrei[2]).

Aehnliche Resultate ergaben Versuche J. Plener's[3]) mit seiner Centrifugalmaschine (s. diese), welchen Eder beiwohnte. Bei einer halbgereiften ammoniakalisch hergestellten Emulsion ist das feinste pulverige Bromsilber das unempfindlichere; das etwas gröbere (dichtere), gleichwohl noch fein zu emulsificirende Bromsilber ist empfindlicher. Bei Emulsion, welche lange gereift ist und dem Maximum der Empfindlichkeit nahe ist, erscheint das grobkörnige Bromsilber stark verschleiert, während die feinere Partie sehr empfindlich ist und klare Bilder gibt.

Erstarrt eine Gelatine-Emulsion, welche auf Glasplatten gegossen wurde, langsam, so kommt es oft vor, dass sich das Bromsilber entmischt. Der gröbere

---

1) Vom Verfasser zuerst 1882 (Phot. Corresp. 1882. S. 148) angegeben.

2) Phot. News. 1883. S. 81.

3) Phot. Corresp. 1882. S. 306.

(sandige) Theil des Bromsilbers senkt sich zum Glase, während die Oberfläche arm an Bromsilber ist. Dann kann der Fall eintreten, dass derartige langsam erstarrte Platten dünne, monotone Bilder geben und kräuseln; nimmt man die Gelatineschicht weg, so bleibt am Glase ein dünneres Bild aus dem grobkörnigen Bromsilber zurück. In anderen Fällen geben die Platten an der Oberfläche schleierlose, aber dünne Bilder; von der Glasseite aus erscheinen dagegen die Platten stark verschleiert, was von einer Abscheidung von zersetztem grobkörnigen Bromsilber herrührt.

Von Wichtigkeit sind die Untersuchungen Schaum's über die Structur der Negative. Auch dieser Forscher fand, dass die oberste Schicht — wohl in Folge einer Sedimentation — ärmer an Bromsilberkörnern ist, als die tieferen Schichten. Ebenso erscheinen bei der mikroskpoischen Untersuchung des fertigen Negativs im Bilde zuerst nur vereinzelte Silberkörner scharf; beim Senken des Tubus zeigt sich alsdann eine kornreiche Schicht, welcher nach der Tiefe hin noch eine oder mehrere Silberkornschichten folgen. (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1901. S. 281.)

Wenn man eine Bromsilber-Gelatineplatte einmal von der Schicht aus, ein andermal durch das Glas (unter Ausgleich der Glasabsorption) exponirt, so entwickelt sich das erstere Bild kräftiger und die Silberkörner liegen auf der Oberfläche, im letzteren Falle ist das Bild schwächer und die Körner sind in allen Tiefen der Schicht fast gleichmässig vertheilt. Abegg bringt diese seine Beobachtung mit der erschwerten Diffusion des durch Licht abgespaltenen Brom in Beziehung. (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1901. S. 9).

Ueber absichtliches Abmischen von Emulsionen verschiedener Empfindlichkeit und verschiedener Intensität siehe in späteren Capiteln.

VIII. Zusammenhang der Farbe von Bromsilber-Gelatine im auffallenden und durchfallenden Lichte mit ihrer Empfindlichkeit.

Das Bromsilber erleidet beim Reifungsprocesse eine Farbenänderung. Die gelbweisse Farbe unreifer Emulsion geht im auffallenden Lichte in eine olivengrüne Nuance über (Uebergang der „weissen“ Modification in die „grüne“). Diese Farbenänderung gab zuerst Monckhoven[1]) an.

Die Farbe der Bromsilber-Emulsion gestattet einen Rückschluss auf deren Empfindlichkeit.

Es gilt für jede einzelne Bromsilber-Emulsion, dass die Nuance im auffallenden Lichte mehr grünlich und die im durchfallenden mehr violett oder blau wird, je länger sie reift[2]).

Aber diese Nuancen sind sehr verschieden bei Emulsionen, welche nach verschiedenen Methoden hergestellt sind.

---

1) Phot. Corresp. 1879. S. 149, aus Bull. Ass. Belge de Phot. 1879.

2) Zusätze von Jodsilber und Chlorsilber ändern die Farbennuance. Es wird dann oft schwer, einen Rückschluss auf die Empfindlichkeit zu machen.

Eine mit Silberoxydammoniak bei 40 Grad C. hergestellte Emulsion (siehe unten) erscheint immer im durchfallenden Lichte ziemlich blau, selbst wenn sie unempfindlich ist; eine ohne Ammoniak gekochte Emulsion kann empfindlicher sein und erscheint im durchfallenden Lichte noch rothviolett.

Dies ändert aber nichts an der Thatsache, dass bei ein und derselben Emulsion die Schichten bei fortgesetztem Digeriren immer mehr blauviolettes Licht durchlassen und zugleich empfindlicher werden.

Im durchfallenden Lichte erscheinen dünne Schichten unreifer Emulsion gelbroth bis blutroth und ändern beim Reifen und zunehmender Empfindlichkeit ihre Farbe (im durchfallenden Lichte) in Rothviolett, Grauviolett bis Graublau oder Grünblau.

Mit der fortschreitenden Aenderung der Farbe im durchscheinenden Lichte vergrössert sich das Korn der Emulsion und die Deckkraft (Opacität) der Emulsion wird im gleichen Maasse geringer.

Unreife Emulsion (mit rothem Schein) ist in der Regel schleierlos, besitzt geringe Empfindlichkeit und liefert beim Entwickeln harte Negative mit mangelnden Halbtönen. Die Emulsion mit graublauem Schein ist in der Regel normal gereift, jene mit grünblauem Schein aber überreif, schleiert, gibt grobkörnige, durchsichtige Schichten, welche sehr empfindlich sind, aber flaue Negative ohne Contraste liefern.

Bringt man nach Gaedicke[1]) frischgemischte Emulsion zum Reifen, so trit zunächst ein Punkt ein, wo die opalisirende Flüssigkeit zu einer undurchsichtigen Milch von starker Deckkraft wird und in der Durchsicht roth ist.

In diesem Stadium ist die Emulsion unempfindlich, gibt aber sehr dichte, feinkörnige Negative. Beim weiteren Reifen wird das Korn vergrössert, die Empfindlichkeit vermehrt und die Deckkraft der Emulsion verringert.

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 209.

SIEBENTES CAPITEL.

ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN DER BROMSILBER-GELATINE. — DIRECTE FÄRBUNG DURCH BLOSSE LICHTWIRKUNG. — VERHALTEN GEGEN LICHT, WÄRME, DRUCK, ELEKTRICITÄT ETC. UNTER MITWIRKUNG VON ENTWICKLERSUBSTANZEN.

I. Färbung von Bromsilber durch blosse Lichtwirkung (ohne Hervorrufung).

Die Färbung (grauviolett) von Brom- und Chlorsilber-Gelatine im directen Lichte erfolgt ziemlich rasch, und zwar langsamer beim „unreifen" Bromsilber, schneller beim hochempfindlichen[1]). Es bildet sich anfangs Silbersubbromid (nach dem hypothetischen Schema $2\,AgBr = Ag_2Br + Br$), später bei anhaltender Belichtung bis zur starken Färbung metallisches Silber. Diese Färbung ist jedoch nur oberflächlich und verschwindet beim Fixiren fast ganz. Nach dem Räuchern mit kohlensaurem Ammoniak färben sich die Platten schneller und geben etwas dichtere Copien; badet man gewöhnliches Bromsilber-Gelatinepapier (z. B. Eastmanpapier) mit einer zehnprocentigen Lösung von salpetrigsaurem Kali durch 10 Minuten, so wird es im Lichte rasch dunkel, und man kann matte Bilder auscopiren ohne Anwendung eines Entwicklers (O. Farrell, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1888. S. 476). Sehr rasch schwärzt sich eine Emulsion, welche mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt ist, weil eben Silbernitrat ein sehr kräftiger chemischer Sensibilisator ist.

Wird eine mit erheblichen Mengen von überschüssigem Silbernitrat dargestellte Emulsion mit kohlensaurem Ammoniak geräuchert, so steigt die Empfindlichkeit beträchtlich; derartige Platten sind jedoch wenig haltbar. Besser zum directen Copiren

---

1) Nach H. Vogel färbt sich das gereifte hochempfindliche Bromsilber im Lichte rascher, als das nicht gereifte (Phot. Mitth. 1882. Bd. 19, S. 91), während Monckhoven (Phot. Mitth. 1881. Bd. 16, S. 106) das Gegentheil behauptete. Versuche des Verfassers bestätigten Vogel's Angabe.

eignet sich Chlorsilber[1]) mit überschüssigem Silbernitrat oder ähnlichen Silbersalzen (s. Bd. IV).

Emulsionen mit bemerkenswerthen Mengen von überschüssigem Silbernitrat sind der Fäulniss nicht unterworfen. Beim langen Aufbewahren wird aber bei völligem Lichtausschlusse das Silbernitrat von der Gelatine reducirt und es bräunen sich nach mehreren Wochen oder Monaten sowohl die in Wasser gelöste Emulsion, als auch die damit präparirten trockenen Platten.

II. Verhalten des Bromsilbers gegen Licht und andere Formen der Energie unter dem Einflusse von Entwicklern.

Die bei Lichtausschluss hergestellte Bromsilber-Gelatineplatte widersteht in ihrem ursprünglichen Zustande ziemlich hartnäckig der Einwirkung gewisser starker Reductionsmittel (alkalisches Pyrogallol, Hydrochinon, Kaliumferrooxalat und anderer sog. „chemischer Entwickler", s. d.) und bleibt selbst bei viertelstündiger Einwirkung derselben weiss und unverändert[2]). Dagegen erleidet das durch Licht- oder Elektricitätswirkung, mechanischen Stoss oder starke Reibung etc. afficirte Bromsilber in diesen Reductionsmitteln schon binnen einigen Minuten eine starke Reduction zu metallischem Silber.

Diese Reductionsmittel machen sehr schwache, an und für sich unmittelbar unsichtbar gebliebene physikalisch-chemische Affectionen des Bromsilbers (sog. „latente" Bilder) deutlich sichtbar, sie rufen dieselben hervor oder entwickeln sie. Derartige Reductionsmittel, welche das ursprüngliche Bromsilber unverändert lassen, aber das physikalisch oder chemisch afficirte Bromsilber reduciren oder dort Silber ausscheiden, nennt man „Entwickler" oder „Hervorrufer".

Die gereifte Bromsilber-Gelatine-Emulsion ist eine Substanz, welche ein ganz besonders empfindliches Reagens auf verschiedene Formen von Energie ist. Bromsilber-Gelatine-Trockenplatten erleiden sowohl durch Wirkung von Licht, als auch von Elektricität, Wärme, mechanischem Druck etc. sehr deutlich nachweisbare Veränderungen und reagiren auch auf zahlreiche chemische Substanzen in hervorragendem Maasse.

Es gibt kaum eine andere Substanz, welche gegen so verschiedenartige Agentien theils physikalischer, theils chemischer Natur so ausgiebig reagirt.

---

1) De la Baume Pluvinel sucht einen Zusammenhang zwischen Atomgewicht, sowie der Bildungswärme mit der Lichtempfindlichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers abzuleiten. (La formation des images photographiques. Paris 1891. S. 106.)

2) Wird Bromsilber oder Jodsilber aus wässerigen Lösungen gefällt, so ist es viel leichter reducirbar als in Form von Emulsion (Abney, Philos. Magaz. 1877. (5) Bd. 3, S. 46. — Lüppo-Cramer, Phot. Corresp. 1901. S. 1 und 564. — Schaum, Physikal. Zeitschr. 1901. S. 554). — Den Einfluss schützender Ueberzüge (Albumin, Gelatine) auf reines Bromsilber für die langsame und schleierlose Bildentwicklung, siehe Abney, „Mechanische Verzögerer der Entwicklung" (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 420).

Man vergleicht die Trockenplatte häufig mit der Netzhaut des Auges, weil sie an Schnelligkeit und Präcision der Aufnahme von Lichteindrücken mit dem menschlichen Auge wetteifert, ja in vielen Fällen dieses übertrifft. So wie das menschliche Auge auf Licht- und elektrische Reize antwortet und sogar ein mechanischer Stoss als Lichtempfindung wahrgenommen wird, so reagirt das Bromsilber auf die verschiedenartigsten physikalischen und chemischen Reize durch gesteigerte Reductionsfähigkeit gegen chemische Reductionsmittel.

Da die Bromsilber-Gelatine auf die verschiedensten chemischen und physikalischen Einwirkungen in stets gleicher Weise, d. i. durch gesteigerte Reductionsfähigkeit in „Entwicklern", antwortet, so liegt die Ursache der Entstehung der entwicklungsfähigen latenten Bromsilberbilder nicht immer klar zu Tage.

Entwicklungsfähige Eindrücke auf Bromsilber können hervorrufen

1. Licht von Roth bis in das äusserste Ultraviolett (eigentliche Photographie);

2. dunkle elektrische Entladungen (Elektrographie);

3. Wärme, indem stark erwärmtes Bromsilber vom Entwickler leichter reducirt wird, als stark abgekühltes (Thermographie);

4. Röntgenstrahlen, welche übrigens das Bromsilber wahrscheinlich nicht direct zu zersetzen vermögen, sondern von der Gelatine der Trockenplatte in Fluorescenzlicht umgewandelt werden und dann als Lichtwirkung secundär zur Geltung kommen (ferner: Uranstrahlen etc.);

5. mechanischer Druck (Druckbilder);

6. reducirend wirkende chemische Agentien, welche häufig nicht im Stande sind, das Bromsilber aus eigener Kraft zu Metall zu reduciren[1], aber das Bromsilber in unsichtbarer Weise derart zersetzen, dass die „Entwickler" die unsichtbare Wirkung durch kräftige Reduction zu Silber sichtbar machen. — Solche beginnende Zersetzung kann das Bromsilber schon während der Emulsionsdarstellung erleiden (z. B. durch zu lange andauerndes Kochen der Flüssigkeit, Zusatz von zu viel Ammoniak, Anwesenheit schlechter, zersetzter Gelatine oder anderer, reducirend wirkender Substanzen). In diesem Falle wird totale Reduction der Bromsilberschicht erfolgen, wodurch die Platte mehr oder weniger geschwärzt wird, sog. „Schleierbildung" beim Entwickeln. Selbst-

1) Natriumhypophosphit wirkt auf Bromsilber-Gelatine ähnlich wie eine schwache Lichtwirkung; es kann Bromsilber nicht bis zu Silber reduciren, aber die Reducirbarkeit durch chemische Entwickler veranlassen. Dieser Impuls zur Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers beruht wahrscheinlich auf Entstehung von Silbersubbromid, denn Salpetersäure hebt die Entwicklungsfähigkeit nicht auf, sondern vermindert sie bloss (Carey Lea).

verständlich muss der Schleier nicht immer auf chemische Einflüsse zurückzuführen sein, sondern er kann auch allen den von 1 bis 5 genannten Einflüssen seine Existenz verdanken.

III. Hervorrufung des latenten Lichtbildes.

Die Hervorrufung des durch kurze Lichtwirkung entstandenen latenten Bromsilberbildes geschieht am erfolgreichsten durch sog. chemische Entwickler (s. Bd. II, S. 29, 2. Aufl.), welche energische Reductionsmittel sind, das belichtete Bromsilber rasch zu metallischem Silber reduciren und hierdurch das Material zur Schwärzung der photographischen Negative aus der Bromsilber-Emulsionsmasse selbst liefern.

Nur mit dieser Art der chemischen Entwicklung lässt sich im Bromsilber-Gelatine-Verfahren die höchste Empfindlichkeit als beste Gradation der photographischen Negative erzielen.

Die physikalische Entwicklung besteht in der Anwendung von schwachen Reductionsmitteln, gemischt mit etwas Silbernitrat. Diese Gemische scheiden langsam feinvertheiltes metallisches Silber aus, welches sich am Silbersubbromid früher anlagert als auf normalem Silberbromid; auch auf Partikelchen von metallischem Silber geht die Anlagerung von Silberniederschlägen bei der physikalischen Entwicklung ziemlich gut vor sich — besser allerdings bei Collodionschichten (s. Collodionverfahren, Bd. II) als bei Gelatineplatten.

Für die gesammte Praxis der Photographie mit Bromsilber-Gelatine kommt jedoch ausschliesslich die bei diesem Processe besonders leistungsfähige chemische Entwicklung in Betracht, weshalb wir uns zunächst nur mit dieser befassen wollen. Sie ist stets gemeint, wenn man kurzweg vom „Entwickeln" von Bromsilber-Gelatineplatten spricht.

Es ist nachgewiesen, dass der Lichteindruck auf eine Trockenplatte erst eine gewisse Stärke erreichen muss, ehe er durch den Entwickler sich hervorrufen lässt. Die Grenze, auch „Schwelle" genannt, muss überwunden werden. Lichteindrücke, welche unterhalb dieser Schwelle liegen, können nicht entwickelt werden.

IV. Lange Dauer des unsichtbaren (latenten) Lichteindruckes auf Bromsilber-Gelatineplatten vor der Hervorrufung.

Die gewöhnlichen, im photographischen Negativprocess verwendeten Bromsilber-Gelatineplatten, welche alle mit überschüssigem, löslichem Alkalibromid präparirt sind, behalten das unsichtbare, entwicklungsfähige Lichtbild monatelang, ohne dass dasselbe zurückgehen würde. Erst nach einem halben Jahre oder nach längerer Zeit entwickelt sich das Lichtbild weniger kräftig und nach mehreren Jahren ist eine beträcht-

liche Abnahme der Intensität beim Entwickeln zu constatiren, ohne dass das latente Lichtbild ganz verschwinden wird (Gaedicke, Eder's Jahrbuch 1901. S. 392; Versuche einer französ. Commission ebenda S. 604). Demzufolge kann zwischen Belichtung und Entwicklung ein langer Zeitraum liegen, vorausgesetzt, dass die Platten vor Licht und schädlichen Dämpfen (s. S. 90) bewahrt geblieben sind.

Ueber die Zeit, während welcher eine exponirte Platte aufbewahrt werden kann, lässt sich eine bestimmte Angabe nicht machen. Es wurde festgestellt, dass zwischen Exposition und Entwicklung mehrere Monate verstreichen können, ohne dass das Bild merklich leidet. Diese Thatsache ist zur Genüge bekannt, und viele Forschungsreisende entwickeln ihre Bromsilber-Gelatineplatten erst nach vielen Monaten.

H. W. Vogel fand, dass sowohl bei Bromsilber-Gelatineplatten, als Vogel'schen Collodion-Gelatineplatten nach vier- bis achtwöchentlichem Aufbewahren nach der Exposition innerhalb eines halb offenen Kastens (der sich in einem finsteren Raume befand) das Bild wohl nicht an Details, doch aber an Intensität eingebüsst hatte [1]).

Noël fand [2]), dass auf Bromsilber-Gelatine das unsichtbare Bild nach sieben Monaten völlig verschwunden war (auf Collodion-Emulsion sogar schon nach zwei Monaten). Auch Tunny beobachtete bei seinen Arbeiten in Neu-Seeland eine ziemlich kurze Haltbarkeit [3]). Solche Fälle kommen aber nur bei schlechter Verpackung vor.

Andere Beobachtungen einer längeren Haltbarkeit sind folgende:

Wight exponirte eine Monckhoven'sche Gelatineplatte und entwickelte sie erst nach 3 Jahren; die Platte zeigte einige Zersetzungen, jedoch gab sie ein Bild. Die Plattenränder waren theilweise schwarz geworden [4]). Berwick [5]) entwickelte Platten 2 Jahre, Dr. Heid [6]) Platten aus seiner Fabrik 1 Jahr nach der Belichtung, welche letztere Dr. Pollack auf seiner Reise nach Persien und Dr. Langer in Arabien exponirt hatte; Henderson [7]) konnte auf Platten $8\frac{1}{2}$ Monate nach der Exposition noch das Bild so gut entwickeln, wie am ersten Tage. Solche Beobachtungen der langen Haltbarkeit des unsichtbaren Bildes bei guter Verwahrung der Platten wurden zahlreich gemacht.

Wenn trotzdem widersprechende Angaben vorliegen, so erklärt sich das aus der Einwirkung der Atmosphäre auf die Platten bei schlechter Verpackung oder der Darstellungsweise der Emulsion selbst.

Einen kleinen Zusatz von löslichem Bromsalz fand der Verfasser günstig, sobald die Platten längere Zeit in heissen Gegenden aufbewahrt werden sollen, und er erprobte diesen Zusatz bei Platten, welche Prof. Dr. Simony bei seinen Reisen nach den Canarischen Inseln verwendete.

---

1) Phot. Mitth. 1882. Bd. 19, S. 7.
2) Phot. News. 1881. S. 533. Phot. Wochenbl. 1881. S. 293.
3) Phot. News. 1882. S. 491.
4) Phot. Mitth. 1882. Bd. 19, S. 16.
5) Brit. Journ. Phot. 1882. S. 542 und 549. Phot. Wochenbl. 1882. S. 340.
6) Phot. Corresp. 1883. S. 16. Phot. Wochenbl. 1883. S. 51.
7) Brit. Journ. Almanac. 1882. S. 52.

V. Ueber die Natur des entwicklungsfähigen (latenten) Lichtbildes auf Bromsilber.

Die Wirkung des Lichtes auf Bromsilber in bindemittelfreien photographischen Schichten (bromirte Silberspiegel auf Glas) ist nach den Untersuchungen von Luther[1]) als Reductionsprocess erwiesen; es ist höchst wahrscheinlich, dass das bei kurzer Belichtung entstehende latente entwickelbare, sowie das bei langer Belichtung entstehende sichtbare Lichtbild durch Abspaltung eines kleinen Theils von Brom aus dem Molecul AgBr entsteht. Das Licht leistet eine den vorhandenen chemischen Kräften entgegenwirkende Arbeit und bewirkt vielleicht einen umkehrbaren photochemischen Process. Diese bromärmere Verbindung von Silber und Brom nennt man Silbersubbromid oder Silberphotobromid.

Wahrscheinlich ist die Natur des latenten Bildes auf Bromsilber in bindemittelhältigen Schichten, wie bei Gelatine-Emulsionen, dieselbe, d. h. es dürfte gleichfalls durch Lichtwirkung zunächst Subbromid entstehen (Subhaloïdtheorie).

Die Annahme, dass das latente Bromsilberbild auf Silbersubbromid besteht, wird durch folgende Reactionen gestützt:

Das latente Lichtbild wird zerstört durch Substanzen, welche ihm wieder Brom, Jod oder Chlor zuführen (z. B. Brom- und Jodtinctur, Eisenchlorid, Kupferchlorid, Quecksilberchlorid, Goldchlorid); ferner durch salpetrige Säure, Gemische von Bromammonium und Salpetersäure, durch oxydirende Substanzen, wie Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumbichromat (siehe S. 49 und 53); durch Jodkalium, concentrirte Bromammoniumlösung, Ferricyankalium, Bromwasserstoffsäure (weniger wirkt Salzsäure), oxalsaures Eisenoxyd. Nimmt man an, dass die Substanz des latenten Lichtbildes Silbersubbromid ist, so müssen die Reactionen, welche geeignet sind, dem letzteren wieder Brom (oder Chlor oder Jod, eventuell auch Sauerstoff oder Ferridcyan-Molecüle) zuzuführen, die normale Sättigung des Silber-Moleculs zu Bromsilber herbeiführen. Da das normale Bromsilber im Entwickler sich nicht nennenswerth reducirt, so ist die Zerstörung des entwicklungsfähigen Lichtbildes durch diese Reactionen erklärt[2]).

Der Vorgang der Entstehung des latenten Bromsilberlichtbildes ist ein mikrochemischer Process (vergl. Bd. II, S. 28), welcher sich der Controle durch quantitative Gewichtsanalyse entzieht und nur durch qualitative Reactionen nachgewiesen werden kann.

Die durch Licht im latenten Bromsilberbild nach der Subhaloïdtheorie abgespaltene Menge Brom ist ausserordentlich klein. Man nimmt wohl allgemein für das im Lichte zersetzte Silbersubbromid die hypo-

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie. Bd. 30. S. 628.

2) Lüppo-Cramer zeigte, dass Bromsilber an und für sich vor dem Belichten mit Halogen und Sauerstoff zuführenden Körpern so verändert wird, dass die Empfindlichkeit verringert wird, während bromabsorbirende Körper die Lichtempfindlichkeit steigern (Phot. Corresp. 1901. S. 220).

thetische Formel Ag_2Br an; allein diese Formel dient nur zur Aufstellung schematischer Gleichungen.

Das Endproduct Ag_2Br entsteht nicht einmal beim tagelangen Aussetzen von Bromsilber ans directe Sonnenlicht. Kommt ja sogar beim directen Copirprocess in stark geschwärztem Silbersubchlorid höchstens auf je 20 Molecüle AgCl 1 Mol. Ag_2Cl, also auf 22 Atome Silber 21 Atome Chlor. Das am Lichte schwach grau gewordene Bromsilber hat eine relativ viel geringere Zersetzung erlitten als das stark geschwärzte Chlorsilber, und das latente Lichtbild braucht kaum $^1/_{1000}$ der Lichtwirkung, die zur Erzeugung der ersten sichtbaren Schwärzung nothwendig ist. Man wird somit dem Silbersubbromid die Formel $Ag_m Br_n$ geben müssen, wobei $m > n$ ist, und zu beachten ist, dass es wohl sehr verschiedene Subbromide des Silbers geben mag.[1])

Unter der sehr wahrscheinlichen Annahme, dass nur die im Lichte veränderten Bromsilberkörner (nicht aber die benachbarten) durch die Entwicklung zu Silber reducirt werden (Eder, Englisch und Precht, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1901. S. 605), so könnte man wohl sehr complicirte Verbindungen, wie z.B. $Ag_{1000}Br_{999}$ oder darüber annehmen (Eder).

Das Licht hat also das Bromsilber-Molecul in geringem Maasse durch Abspaltung von Brom zersetzt und das Spaltungsproduct (Silbersubbromid) wird von Entwicklern kräftig reducirt und gewissermaasen die vom Lichte begonnene geringe Zersetzung des Bromsilber-Moleculs bis zur völligen Zersetzung (Ausscheidung von metallischem Silber) energisch zu Ende geführt.

Zur Erklärung der Natur des latenten Lichtbildes wurde ausser

1. der Subhaloïdtheorie, welche die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat und ungezwungen alle derzeit bekannten photochemischen Vorgänge zu erklären gestattet, noch

2. die Silberkeimtheorie von R. Abegg aufgestellt[2]). Nach dieser Theorie soll das Bromsilber im latenten Lichtbilde bis zu metallischem Silber (nicht zu Subbromid) reducirt werden (sog. „Silberkeime"), welches dann in Berührung mit Entwicklern und unzersetztem Bromsilber die durchgreifende Reduction zu photographischen Negativen bewirke.

Gegen die Silberkeimtheorie nahm insbesondere Eder (Phot. Corresp. 1899. S. 276, 332 und 403; 1900 S. 676), sowie Schaum (Physikal. Zeitschr. 1901. S. 538) Stellung. Metallisches Silber ohne Druck führt bei blossem Contact keine oder keine

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Corresp. 1901. S. 362. — Allerdings kam R. Luther bei seinen Studien „über umkehrbare photochemische Processe" bei bindemittelfreierem Chlor- und Bromsilber, namentlich auf Grund seiner Bestimmungen der Halogenconcentration, welche der Lichtwirkung das Gleichgewicht hält, zur Annahme, dass es wohl Verbindungen Ag_2Br und AgBr, aber kein Zwischenproduct gebe (Zeitschr. f. physikal. Chemie. Bd. 30. S. 628).

2) Phot. Corresp. 1899. Nr. 464.

genügend kräftige Schwärzung von Bromsilberplatten im Entwickler herbei, falls stärkerer Druck vermieden wird (vergl. S. 80). Lüppo-Cramer, fand dass fein vertheiltes metallisches Silber in einer Bromsilber-Emulsion keine Reduction einleitet, während bei Collodion-Emulsion Reduction veranlasst wird (Phot. Corresp. 1901. S. 147; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1901. S. 161); Abegg und Herzog hatten jedoch eine mässige Wirkung von Silberpulver in Gelatine-Emulsion bemerkt, indem etwas mehr Schleier beim Entwickeln auftrat (Arch. f. wiss. Phot. 1901. S. 114). Eder wies nach (a. a. O.), dass unter gewissen Verhältnissen (bei Gegenwart von Silberüberschuss) das latente Lichtbild von Salpetersäure nicht oder sehr langsam zerstört wird, während letztere metallisches Silber rasch auflöst. Er silberte Bromsalz-Collodion mit Silbernitratbädern, welche mit Salpetersäure enorm stark sauer gemacht wurden, so dass die Flüssigkeit metallisches Silber in kürzester Zeit auflöste. Trotzdem entstand ein entwicklungsfähiges latentes Lichtbild in unmittelbarer Gegenwart dieses Bades, welches sowohl mit alkalischem Entwickler (chemisch), als mit saurem Eisenvitriol-Entwickler (physikalisch) sich (wenn auch geschwächt) hervorrufen liess. Bromsilber-Gelatineschichten lassen sich nicht mit ganz so starken Salpetersäurebädern behandeln, weil die Gelatine als Bindemittel weniger widerstandsfähig gegen Salpetersäure ist, als Collodion. Neuerdings gab auch V. Schumann wieder an (Phot. Corresp. 1899. S. 463), dass Salpetersäure das latente Bild auf Bromsilber-Gelatine nicht zerstöre; auch C. H. Bothamley (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1891. S. 418) machte analoge Angaben.

Lüppo-Cramer führte diese Versuche später mit zahlreichen Variationen durch und fand, dass das latente Lichtbild auf Bromsilber durch Salpetersäure schwieriger zerstört werde als fein vertheiltes metallisches Silber, wenn es auch concentrirter Salpetersäure nicht stand hält (Phot. Corresp. 1901. S. 155).

Auch die geringere Zerstörbarkeit spricht gegen die Annahme der Entstehung von metallischen Silberkeimen. Selbst wenn man annimmt, dass ein Theil Silber wäre (?), so besteht ein anderer sicher aus widerstandsfähigerem Materiale (Schaum). Uebrigens bewies Lüppo-Cramer durch synthetische Versuche, dass Subbromide des Silbers existiren, welche je nach dem Bromgehalte (Ag_2Br_1, oder Ag_4Br_3) bald leichter, bald schwer von Salpetersäure angegriffen werden (Phot. Corresp. 1901. S. 362).

3. Als dritte Theorie der Natur des latenten Lichtbildes wurde die Structurtheorie aufgestellt, welche nur eine physikalische Aenderung des Bromsilbers zugibt.

Hurter und Driffield[1]) nahmen an, dass ein complexes Bromsilber-Molecul $Ag_m Br_m$ sich in einfache Molecule zerlegen, Bredig[2]) discutirte die Theorie, dass Bromsilber im Lichte zerstäubt werde und dass dieses dann schneller mit Entwicklern reagirt als unbelichtetes, welche letztere geistreiche Erklärung viel für sich hat. Mit der Annahme, dass das Bromsilber-Molecul im latenten Lichtbilde nur physikalisch verändert sei, lässt sich aber die Zerstörbarkeit durch minimale Spuren von Brom und anderen analogen chemischen Agentien nicht gut in Einklang bringen, ebensowenig die Möglichkeit der Bildentwicklung mit silbersalzhältigen Entwicklern nach vorausgegangener Fixirung.

Englisch, Schaum, Abegg sind der Ansicht, dass weder die Structur-, noch die Subhaloïd-, noch die Silberkeimtheorie allein das Verhalten des latenten Lichtbildes völlig erklären können. Abegg macht darauf aufmerksam, dass man wohl annehmen kann, dass das latente Lichtbild nicht stets dieselbe Natur habe (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1901. S. 604).

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 200.
2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 365.

Da man die von einer Hefner'schen Normalkerze oder der ihr ziemlich ähnlichen Wallrath-Normalkerze die pro 1 Secunde nach allen Seiten hin ausgestrahlten Energiemengen (ausgedrückt in jener Energiemenge, welche nothwendig ist, um 1 g um 1 cm zu heben) kennt, so kann man die Strahlungsempfindlichkeit von Gelatine-Trockenplatten in absolutem Maasse angeben [1]). Andererseits kann man aber auch annähernd berechnen, wie ausserordentlich wenig Lichtenergie nothwendig ist, um eine ausgiebige Entstehung eines kräftigen entwicklungsfähigen Silberbildes zu bewirken.

Hurter und Driffield (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 202) stellen folgende Berechnung an: „Eine Normalkerze verbraucht 120 Gran oder 7,77 g in der Stunde oder ungefähr 0,0021 g in der Secunde. Die durch die Verbrennung von 0,0021 g Wallrath (1 g = 10000 Wärmeeinheiten) entwickelte Energie beträgt 21 Gramm-einheiten (kleine Calorien). Wenn diese gesammte Energie in Form chemisch wirksamen Lichtes producirt und gleichmässig über eine Kugel von 1 m Radius, d. h. 125663 qcm vertheilt würde, so würde auf 100 qcm der Oberfläche eine Energiemenge von $\frac{21 \times 100}{125663} = 0{,}016$ Wärme-Grammeinheiten entfallen. — Nun wird aber auf einer lichtempfindlichen Platte mittels einer Exposition von 10 Meter-Secunden-Kerzen und Hervorrufung ein Niederschlag von 26,5 mg metallischen Silbers auf einer Fläche von 100 qcm erzielt, was dem gewöhnlichen, photographischen Negativverfahren entspricht. Die durch die Kerze gelieferte, hier in Betracht kommende Energie macht aber nach der obigen Rechnung nur $10 \times 0{,}016 = 0{,}16$ Einheiten in 10 Secunden aus. — Da nun die Zersetzung von Bromsilber in einer Menge, die 108 mg Silber entspricht, eine Energiemenge von 23 Grammeinheiten erfordert, und die für 26,5 mg Silber erforderliche Energie sich auf 5,6 Einheiten stellt, so folgt, dass die Kerze, selbst wenn die gesammte, durch die Verbrennung erzielte Energie bei der Zersetzung des Bromsilbers zur Wirkung käme, durch directe Lichtwirkung nur 2,9 Proc. der Menge zersetzen könnte, welche, wie das Experiment zeigt, beim Hervorrufungsprocess thatsächlich zu Metall reducirt wird. — Es wird somit nur ein kleiner Bruchtheil der Energie des Lichtes in strahlende Energie verwandelt, und weiter bildet nur ein sehr kleiner Bruchtheil der strahlenden Energie Aetherwellen, die von hinreichend kurzer Wellenlänge sind, um auf das Bromsilber einwirken zu können. — Auf diese Weise ist deutlich erwiesen, dass die Kerze nur einen unendlich kleinen Theil der Energie liefern kann, welche zur Erzeugung von 26,5 mg metallischen Silbers auf 100 qcm Fläche der photographischen Bromsiber-Gelatineplatte bei einer Exposition von 10 Meter-Secunden-Kerzen erforderlich ist, und dass diese ganze Energie deshalb aller Wahrscheinlichkeit nach von dem Entwickler hergegeben wird.“

Hurter und Driffield schliessen aus diesen Versuchen, dass das latente Bromsilberbild keine Bromabspaltung erlitten habe, sondern nur eine moleculare Umwandlung (physikalische Veränderung). Diese Ansicht ist jedoch nach unseren obigen Ausführungen nicht stichhaltig. Man wird wohl mit mehr Berechtigung annehmen, dass das latente Bromsilberbild dennoch eine minimale chemische Reduction durch Lichtwirkung erleidet, welche sich allerdings der quantitativen Analyse entziehen muss.

---

1) H. Ebert (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 14) drückt die Energiemenge in „Ergs“ aus; die Energiemenge eines Erg kommt der mechanischen Arbeit gleich, welche geleistet wird, wenn das Gewicht von einem Milligramm um einen Centimeter emporgehoben wird.

Da das durch den photographischen Hervorrufungsprocess (chemische Entwicklung) entstandene metallische Silberbild in der Bromsilber-Gelatine das erforderliche Silber lediglich aus der Emulsionsschicht selbst bezogen hat, so muss die Emulsion genügend reich an Bromsilber sein.

Ueber den Zusammenhang von Silbergehalt und Dichte der Negative liegen mehrfach Untersuchungen vor.

100 qcm der im Handel befindlichen Bromsilber-Gelatineplatten sind (nach Eder) mit 0,15 bis 0,4 g trockener Emulsion überzogen. Aehnliche Zahlen fanden Hurter und Driffield. Die Emulsionen des Handels enthalten (nach Hurter und Driffield) 26 bis 49 Proc. Bromsilber und den Rest Gelatine.

Während einige Platten so silberarm sind, dass 60 bis 70 Proc. des auf ihnen vorhandenen Silbers reducirt werden müssen, wenn man einen ausreichend dichten Himmel auf einem Landschaftsnegativ (von der Dichtigkeit 2) erhalten will, so sind andere derartig silberreich, dass nur 20 Proc. des vorhandenen Silbers zur Herstellung der erforderlichen Dichtigkeit ausgenutzt werden (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 218).

Der moleculare Zustand (Grad des Reifens) der Bromsilber-Emulsion kommt aber für die Entstehung entsprechender Dichte (Schwärzung) beim Hervorrufen von Negativen gleichfalls in Betracht. Gaedicke schreibt hierüber (Eder's Jahrbuch f Phot. 1895. S. 210):

Wenn wir nun eine sehr empfindliche grosskörnige Emulsion haben, so müssen wir dieselbe entweder sehr dick giessen, wenn wir ein gedecktes Negativ haben wollen, oder sie muss sehr silberreich sein, wenn wir sie dünn giessen wollen. In diesem Falle haben Grundy und Haddon Recht, dass die Dichte mit dem Silbergehalt wächst.

Haben wir aber eine sehr feinkörnige, also stark deckende Emulsion, so brauchen wir nur wenig davon auf die Platte zu giessen und werden es doch erreichen, dass man die Flamme einer Lampe mit rothem Cylinder nicht durch die Schicht erkennen kann, bekanntlich das Zeichen, dass die Platte genügend gedeckt ist. Wir können also hier, auch wenn wir ein normales Quantum auf die Platte giessen, mit einer silberärmeren Emulsion gute Dichtigkeit erhalten. In diesem Falle hat also Starnes[1]) Recht, dass grosse Dichtigkeit auch mit verhältnissmässig wenig Silber zu erreichen ist (Gaedicke).

Die Dichtigkeit eines Negativs hängt nach Gaedicke ab

1. von der Silbermenge auf der Platte;
2. von dem molecularen Zustande des Bromsilbers (der Deckkraft der Emulsion);
3. von der Dicke der Schicht;
4. von der Belichtung;
5. von der Entwicklung, denn nicht jeder Entwickler reducirt alle belichteten Bromsilberpartikelchen zugleich. Einige Entwickler greifen zunächst die groben Bromsilberkörner an und lassen die feinen längere Zeit unbeeinflusst, sie geben dann dünne Negative, andere, z. B. Pyrogallol, greifen auch zugleich das feinkörnige Bromsilber an und geben demgemäss feinkörnigere Negative.

---

1) Brit. Journ. 1894. S. 291.

VI. Wirkung von Gelatine und der Feuchtigkeit in der Bromsilber-Emulsion.

Da Gelatine ein sog. chemischer Sensibilisator ist (siehe Bd. II, S. 32) und Brom chemisch zu binden vermag, so wirkt die Einlegung des Bromsilbers in Gelatine günstig auf die Entstehung des latenten Lichtbildes. Das vom Bromsilber durch Lichtwirkung abgespaltene Brom wird von der Gelatine gebunden, geht eine unlösliche Verbindung ein und kann somit durch Wasser nicht ausgewaschen werden[1]).

Es ist durchaus nicht gleichgültig, ob das Bromsilber in einer indifferenten Substanz, wie Collodion, oder in einer leicht oxydablen, bromabsorbirenden organischen Substanz, wie Gelatine, vertheilt ist.

Gelatine oder ähnliche Substanzen, wie Stärke, Agar-Agar, Albumin, befördern die Empfindlichkeit des Bromsilbers.

Gelatine ist ein wirklicher Sensibilisator für Bromsilber. Dies haben vielfache Versuche mit Bromsilber-Collodion gezeigt; dieselbe wird merklich empfindlicher, sobald man sie mit einer dünnen Gelatinelösung überzieht (Anwendung eines „Gelatinepräservatives“, s. Theil II, Heft 8, S. 314, 323). Gelatine ist auch (vergl. Bd. II, 2. Aufl., S. 37 und 529) ein chemischer Sensibilisator im wahrsten Sinne des Wortes, weil Hausenblase und Leim, wie die Analysen Knop's zeigen[2]), nach zwei- bis viertägiger Digestion mit Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur 20,5 bis 20,9 Proc. Brom chemisch binden, und bromirte organische Verbindungen als gelbes Pulver geben.

Ohne Zweifel wirkt die unmittelbare Umhüllung des Bromsilbers durch einen oxydablen Körper (Gelatine etc.) sehr günstig auf die Lichtempfindlichkeit.

Es scheint übrigens auch die beim Emulsionsprocess verwendete Gelatine vom Bromsilber chemisch gebunden oder durch Molecularattraction hartnäckig festgehalten zu werden. Separirt man nämlich aus Bromsilber-Gelatine-Emulsion mittels Centrifugalmaschinen das Bromsilber, sammelt es, wäscht es mit warmem Wasser, centrifugirt es neuerdings, so kann man die Gelatine trotz mehrmaliger Wiederholung dieses Processes nicht ganz vom Bromsilber trennen (Eder, Sitzungsbericht der k. Akad. d. Wissensch. Wien. Dec. 1885).

Allerdings ist die sensibilisirende Wirkung der Gelatine gegen die Empfindlichkeitssteigerung des Bromsilbers beim „Reifen“ nicht die Hauptsache. So ist z. B. unreifes Bromsilber, wie man es zum Lippmann'schen Photochromieprocess benutzt, trotz der Gegenwart von Gelatine sehr wenig lichtempfindlich im Vergleich zu den analog gemischten, aber durch Sieden oder durch Ammoniakzusatz gereiften Rapidemulsionen (Lüppo-Cramer).

Ueber Wirkung von anderen Sensibilisatoren neben Gelatine s. S. 51 und unter „Zusätze zur Emulsion“, ferner bei Spectrum-Photographie.

---

1) Es ist somit ein Fehlschluss Hurter und Driffield's, wenn sie folgern: weil nach der photochemischen Zersetzung von Bromsilber-Gelatine durch Licht mittels Wasser kein Brom oder Bromwasserstoff ausgewaschen werden kann, sei keine Bromabspaltung vor sich gegangen (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 203).

2) Chem. Centralbl. 1879. Noch früher war die Thatsache, dass Bromwasser in warmer Leimlösung einen flockigen Niederschlag erzeugt, bekannt (Weyl, Chem. Centralbl. 1878. S. 198).

Auch der Wassergehalt der Bromsilber-Gelatineplatte wirkt auf die Lichtempfindlichkeit zurück.

Mit Wasser angefeuchtete (gequollene) Bromsilber-Gelatineplatten fand Verfasser beim nachfolgenden Entwickeln des Bildes durchaus nicht lichtempfindlicher als lufttrockene[1]), im Gegentheil sind die Lichtbilder schwächer, wahrscheinlich weil die Lichtstrahlen durch das Wasser in ihrem Eindringen gehemmt werden. Nasse Gelatineplatten entwickeln und fixiren sich langsamer als trockene[2]). Da sich die trockenen Platten von den nassen, namentlich in Bezug auf Kraft des Bildes, verschieden verhalten, so soll man niemals Gelatineplatten vor dem Trocknen auf ihre Eigenschaften prüfen, weil man sonst leicht Fehlschlüsse macht.

Da die nasse Gelatineplatte fünf- bis sechsmal dicker ist, als in trockenem Zustande, so ragt die Oberfläche der nassen Schicht häufig über die scharfe Einstellebene hinaus; ausserdem ist die Oberfläche der gequollenen Gelatine bedeutend unegal, viel unebener als die der getrockneten Schicht. Aus diesen Gründen ist es einleuchtend, warum man auf nassen Gelatineplatten oft unscharfe und dünne Bilder bekommt.

Es ist bemerkenswerth, dass die Bromsilber-Gelatineplatten im nassen Zustande undurchsichtiger sind, als nach dem Trocknen, während bei den Collodion-Emulsionen das umgekehrte Verhalten sich zeigt.

Werden Bromsilber-Gelatineplatten in der Wärme bei ca. 93 Grad C. stark ausgetrocknet, so entwickeln sie sich etwas rascher und zeigen mehr Empfindlichkeit und Details (Farmer, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1901. S. 647).

VII. Absorption des Lichtes in Bromsilber-Gelatineschichten.

Das auf Bromsilber-Gelatineplatten fallende und dieselben durchsetzende Licht erleidet (abgesehen von dem Lichtverlust durch Reflexion) eine Absorption. Es wird beim Passiren der Schicht geschwächt, wenn auch nicht in so hohem Grade, als man vielleicht erwarten würde. Es dringt immer noch genügend viel Licht (bei einigermaassen grosser Intensität) durch eine Bromsilberplatte, um auf einer hinterlegten zweiten Platte noch deutliche photographische Wirkungen hervorzubringen.

Nach Schaum dürfte die mit der Kornvergröberung des Bromsilbers verbundene Erhöhung der Lichtabsorption mit der Steigerung der Empfindlichkeit zusammenhängen (Jahrbuch f. Phot. 1901. S. 280).

Ueber die Wirkung des Lichtes, welches eine Bromsilber-Gelatineschicht durchsetzt hat und dann noch eine zweite Bromsilberplatte trifft,

---

1) Meistens sind reine Bromplatten (z. B. kurz gekochte saure Emulsion) nach dem Trocknen empfindlicher als vor demselben; die Steigerung während des Trocknens kann das $1\frac{1}{2}$—2fache betragen. — Jedoch hatte Verfasser Gemische von Jodsilber-Gelatine mit Bromsilber-Gelatine versucht, welche sofort nach dem Erstarren viel empfindlicher als nach dem Trocknen waren.

2) Dies trifft wohl meistens zu. Manche Platten aber entwickeln sich im feuchten Zustande rascher als trockene, z. B. ist dies bei hochempfindlichen ammoniakalischen Emulsionen nicht selten.

oder über das Durchdringen des Lichtes durch mehrere Lagen von Bromsilber-Gelatine-Films wurden mehrfach Versuche angestellt.

Hurter und Driffield legten hinter eine Platte von mässiger Empfindlichkeit eine ebensolche und liessen Licht auf erstere unter verschiedenen Belichtungszeiten einfallen. Die vordere Platte gab nach dem Entwickeln eine Schwärzung (s. Cap. X) von 0,5 bis 1,3, während die zweite Platte eine Schwärzung von 0,03 bis 0,4 aufwies. Es hatte also das durch die erste Bromsilber-Gelatineplatte gegangene Licht auf die dahinter befindliche noch $^1/_{17}$ bis $^1/_3$ von der Wirkung auf die erste Platte erzielt, welches Verhältniss mit zunehmender Belichtungsdauer wächst. Ist die obere Platte wenig empfindlich, die darunter gelegte aber hochempfindlich, so schwärzt sich die letztere im durchgegangenen Lichte (ihrer grösseren Lichtempfindlichkeit entsprechend) stärker. Es kann dann z. B. die obere wenig empfindliche Platte im Entwickler die Undurchsichtigkeit = 0,93 bis 2,20 annehmen, während die darunter liegende empfindlichere Platte eine Dichte des Silberniederschlages von 0,92 bis 1,82 erreicht, also nahezu ebenso sehr im Entwickler sich schwärzt als die obere Platte; bemerkenswerth ist die Beobachtung Hurter und Driffield's, dass Opalglas (welches im Lichte keinerlei Zersetzung erleidet) bei entsprechender Dicke das Licht analog schwächt wie Bromsilber-Gelatine. Diese Versuche zeigen wieder, dass die Energie des Lichtes nach dem Durchgange durch eine empfindliche Bromsilberplatte wider Erwarten wenig geschwächt wird (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 371).

Legt man zwei Bromsilber-Gelatineplatten Schicht an Schicht und exponirt in der Camera einmal bei hellem Lichte durch kurze Zeit, dann bei zehnmal schwächerem Lichte zehnmal länger, so ergibt sich (nach Raphaels, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 356) beim Entwickeln wohl in beiden Fällen auch ein Lichtbild auf der zweiten Platte, aber das intensivere Licht bringt eine viermal stärkere Wirkung hervor. Dieselbe Lichtmenge als intensiveres Licht verwendet, scheint also viel dickere Schichten zu durchdringen, als wenn sie lange Zeit als schwaches Licht verwendet wird.

Man darf nicht übersehen, dass das Licht beim Durchgange durch Bromsilberschichten in seiner Zusammensetzung geändert wird. Unreife Emulsionen machen das durchfallende Licht röthlich, absorbiren also besonders das blauviolette (kurzwellige Licht), während stark gereiftes Bromsilber blaugrau erscheint (s. S. 65) und viel durchlässiger für blauviolettes Licht ist. Zusatz von Jodsilber bewirkt Gelbfärbung der Schicht und entsprechend stärkere Absorption für Blau. Selbstverständlich hängt die Stärke der Absorption auch von der Dicke der Schicht ab.

Die Lichtdurchlässigkeit der gereiften Schicht von Bromsilber-Gelatine ist von Gaedicke (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1900. S. 5) untersucht worden. Bei einer Serie von sechs übereinandergelegten Films, deren oberste eine Belichtung von 120 Meter-Kerzen-Secunden erlitten hatte, drang zur zweiten Schicht nur mehr Licht von 33 M.-K.-S., zur dritten 9, zur vierten 2,6 M.-K.-S., während die fünfte und sechste Schicht keinen nachweisbaren Lichteindruck empfangen hatte. Jede Schicht absorbirte also $^{13}/_{18}$ des sie treffenden Lichtes und liess $^5/_{18}$ durchgehen. Der „Absorptionscoefficient“ der untersuchten Schichten ist also $= ^{13}/_{18} = 0,722$; der „Durchlässigkeits- oder Penetrations-Coefficient“ nach Gaedicke $= ^5/_{18} = 0,278$. — Die Absorption ist abhängig von der Dicke der Schicht, der Korngrösse des Bromsilbers und dem Volumverhältniss von Bromsilber zur Gelatine, das gewöhnlich 1:7 ist. —

Etwas andere Zahlen fand Abney (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1900. S. 302), welcher gleichzeitig die spectrale Durchlässigkeit der Bromsilber-Gelatine untersuchte, indem er sechs übereinandergelegte Films dem Spectrum aussetzte und entwickelte. Er fand und demonstrirte durch Spectrumphotographie, dass eine Bromsilber-Gelatineschicht zunächst das Licht von der Grenze des Violett und Ultraviolett absorbirt, dagegen im Blau etwa die Hälfte und sehr wenig im Gelb. Es scheint danach, dass man hier nicht nur ein Mittel hat, den Absorptionsfactor des Bromsilberfilm zu bestimmen, sondern auch einen Weg zu zeigen, wie und warum die Maximalwirkung des Spectrums in einem dicken Film sich im Vergleich zu der Stelle, bei welcher sie in einem dünnen Film auftritt, vorschiebt. Je dicker das Film ist, um so wirkungsvoller ist es, den unteren Theil des Spectrums zu photographiren, während es, je dünner das Film ist, immer schwieriger wird, gegen das Gelb des Spectrums hin dasselbe aufzunehmen. Oft hat man ja auch beobachtet, dass man mittels eines dicken Film oder einer dick gegossenen Platte besser als mit einer dünn gegossenen die Aufnahme gegen das Roth des Spectrums hin ausführen kann.

VIII. Einfluss mechanischen Druckes auf Bromsilber.

Ueber den Einfluss starken mechanischen Druckes auf Bromsilber und die Entstehung entwicklungsfähiger Bilder durch Druck wurde bereits im II. Bande dieses Werkes (2. Aufl. S. 41) gesprochen.

Hier soll nur in Kürze Folgendes erwähnt werden:

Schreibt man mit einer feinen, polirten, an der Spitze etwas abgerundeten Stahlspitze unter Anwendung eines gewissen Druckes auf Bromsilber-Gelatineplatten und legt dann die Platte in den Entwickler, so schwärzt sich an den beschriebenen Stellen die Schicht; E. v. Gothard beschrieb dieses Verhalten und benutzte es zur Herstellung von Aufschriften, welche im Entwickler hervortreten (Phot. Corresp. 1888. S. 139; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1889. S. 382). An Stelle des Stahlgriffels wirken Elfenbein, Gold, Platin etc. mit genau demselben Erfolge (Lenard und Wolff, Phot. Mitth. 1889. Bd. 25, S. 298).

(Auch Pressungen oder Striche, welche mit Glassplittern erfolgen, wirken analog, was beim Verpacken frisch geschnittener Trockenplatten zu beachten ist.)

Beim Entwickeln einer Gelatineplatte, worauf man Buchstaben mit starkem Druck geschrieben hat, zeigen sich die Buchstaben anfangs dunkel, und später, falls die Platte bei langer Entwicklung schleiert (sich schwärzt), aber hell.

Wenn man metallisches Silber ohne Druck auf eine Trockenplatte bringt, so erfolgt im Entwickeln keine Schwärzung. Wenn man aber eine angefeuchtete Bromsilber-Gelatineplatte einerseits mit Silberpulver, Quarzpulver oder Silberbromür einreibt, so kommt beim Entwickeln unter dem Quarz keine Schwärzung hervor, wohl aber unter dem Silber und noch mehr unter dem Silberbromür (R. Luther, Jahrbuch d. Chemie. 1901. S. 48).

IX. Einfluss der Temperatur auf das latente Lichtbild und auf den Entwicklungsprocess.

Temperaturunterschiede zwischen 5 Grad und 25 Grad C. fand Eder[1]) auf die photochemische Zersetzung der trockenen Bromsilberplatten, beziehungsweise auf die Entstehung des latenten Lichtbildes ohne Einfluss, falls die Platten nach der Belichtung und während der Entwicklung auf ein und dieselbe Temperatur gebracht wurden.

Nach A. Schellen[2]) soll sogar innerhalb der Temperaturintervalle von —20 Grad C. bis +90 Grad C. die Empfindlichkeit der Bromsilber-Gelatine nicht geändert werden (?). Diese Angabe dürfte irrthümlich sein, da nach Abney's genauen Versuchen eine wenig empfindliche Trockenplatte bei —18 Grad C. sich 2,3 mal unempfindlicher zeigte als bei 38 Grad C., und auch eine hochempfindliche Platte in der Kälte 1,6 mal unempfindlicher war. Es sinkt also die Empfindlichkeit von Bromsilber-Gelatine bei wenig empfindlichen Emulsionsplatten stärker als bei hochempfindlichen. Chlorsilber-Collodionplatten erforderten sogar die 4,5 fache Exposition in der Kälte (Eder's Jahrb. f. Phot. 1896. S. 440).

Bei ganz niedrigen Temperaturen, z. B. bei der Temperatur siedender verflüssigter Luft, d. i. ca. —200 Grad C., wird die Lichtempfindlichkeit der Bromsilber-Gelatineplatten stark herabgesetzt; nach Abney[3]) auf den vierten Theil, nach Dewar[4]) auf den fünften Theil. Hierzu muss bemerkt werden, dass alle anderen chemischen Wirkungen bei so grosser Kälte stark gehemmt werden oder ganz aufhören und auch galvanische Elemente keinen Strom geben. Die photographische Lichtwirkung wird aber bei so enorm niedrigen Temperaturen nur beträchtlich vermindert, aber keineswegs aufgehoben.

Wird eine Bromsilberplatte mit flüssiger Kohlensäure und Aether gekühlt (ca. —120 Grad C.), so wirkt das Licht wesentlich geringer als bei (mit heissem Wasser) gewärmten Platten. Orthochromatische Platten leiden mehr durch die Kälte; das Sensibilisirungsmaximum im Gelbgrün (von Eosin) wird durch die Kälte fast völlig zurückgedrängt (Joly[5]). Prof. Steiner[6]) in Prag legte auf eine in flüssiger Kohlensäure und Alkohol gekühlte Bromsilberplatte (Temperatur ca. —100 Grad C.) im Finstern ein erwärmtes Geldstück, nahm es weg und belichtete bei Gaslicht sehr kurze Zeit. Die erwärmten Stellen empfingen einen Lichteindruck, die kalten aber nicht; die Methode gibt also eine Art Photographie der Wärmestrahlen.

Die Brüder Lumière stellten (1899. Phot. Mitth. Bd. 36. S. 144) Versuche über den Einfluss sehr niedriger Temperaturen auf Bromsilber-Gelatine an und fanden eine

1) S. die älteren Auflagen dieses Werkes.
2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 364.
3) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 440.
4) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 415.
5) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 364.
6) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 365.

weit stärkere Herabsetzung der Lichtempfindlichkeit in grosser Kälte, als Abney und Dewar beobachtet hatten. Eine Bromsilberplatte wurde in flüssige Luft, in welcher eine Temperatur von —191 Grad C. herrschte, theilweise eingetaucht, nach der üblichen Belichtungszeit wurde die Platte entwickelt, und es zeigte sich, dass das Licht ohne nachweisbaren Einfluss auf den eingetauchten Theil der Platte gewesen war. Erst bei längerer Einwirkung wurde eine photographische Wirkung des Lichtes erzielt, und zwar brauchte dieselbe Lichtquelle eine 350 bis 400 mal längere Einwirkungszeit bei —191 Grad C., als bei gewöhnlicher Temperatur, um dieselbe Wirkung hervorzubringen. Um diesen Versuch völlig einwandsfrei zu machen, wurde auch nachgewiesen, dass die Absorption der chemisch wirksamen Strahlen durch flüssige Luft unbedeutend ist. Die niedrige Temperatur ist also die Ursache der Hemmung der Lichtwirkung.

Den Einfluss von Licht und Wärme auf Chlor-, Brom- und Jodsilber studirte ferner Acworth (Phot. Journal 1892. S. 20). Er fällte die Silbersalze aus Wasser oder Alkohol, trug den gewaschenen Niederschlag auf Glas theils mit, theils ohne Gelatine auf, trocknete und prüfte die Silbersalzschicht theils kalt, theils nach dem Erhitzen auf +50 Grad, 100 Grad, 160 Grad C. auf das Verhalten gegen Entwickler. Es zeigte sich, dass bei allen Silbersalzen das Erhitzen auf 50 Grad C. die Empfindlichkeit steigert; bei 100 Grad C. trat bei $AgBr$ + Gelatine das Maximum der Empfindlichkeit ein, bei 160 Grad C. zeigte sich kein Bild, sondern Schleier; bei 200 Grad C. wirkte der Entwickler aber gar nicht mehr. Jod- oder Chlorsilber verhielten sich ähnlich.

Wenn man eine Bromsilber-Gelatineplatte von hinten durch ein heisses Eisen erhitzt, so färbt sich die Schicht gelber, während sie durch sehr starke Abkühlung grauer wird. Die Färbungen verschwinden, sobald die Temperaturen ausgeglichen sind. Exponirt man eine solche Platte, bevor die Ausgleichung eingetreten ist, so findet man, dass die erwärmten Stellen wesentlich empfindlicher sind, die abgekühlten dagegen unempfindlicher. Hat aber die Ausgleichung der Temperatur stattgefunden, so ist keine Wirkung bemerkbar. Es ist gleichgültig, wann die Entwicklung stattfindet, wenn nur Temperaturdifferenz und Exposition zusammenfiel. Bei Papier ist die Erscheinung dieselbe (Abney[1]).

Nach Tóth[2]) steigt die Empfindlichkeit einer durch 7 Stunden auf 100 Grad C. erhitzten trockenen Bromsilber-Gelatine ein wenig; sie liefert gute Bilder, nur wird die Gelatine schwerer in Wasser löslich. Erhitzen der Bromsilber-Gelatineplatten durch 5 Minuten auf 110 Grad C. macht dieselben im Allgemeinen empfindlicher, die Wirkung des Sonnenspectrums wächst nach beiden Enden hin; auch nach dem Erkalten bleibt die Empfindlichkeit etwas grösser, allein der Unterschied zwischen einer nicht erhitzten ist geringer. Bei 130 Grad C. tritt Zersetzung ein; die Platte verschleiert beim Entwickeln (Schumann[3]).

Das Erwärmen der Gelatineplatten vor oder bei der Exposition dürfte für die Praxis keinen namhaften Nutzen bringen.

Henderson trocknete Bromsilber-Gelatineplatten im Wasserbade, exponirte sie nach dem Erkalten und fand, dass die Platten empfindlicher waren und dichtere Bilder gaben[4]).

1) Brit. Journ. of Phot. 1884. S. 306; Phot. Wochenbl. Bd. 10, S. 214.

2) Phot. Corresp. 1884. S. 205.

3) Phot. Wochenbl. 1884. S. 229.

4) Phot. News. 1884. S. 447.

Burton[1]) bedeckte eine Bromsilber-Gelatineplatte zur Hälfte und setzte das Ganze kurze Zeit der Hitze eines heissen (kurz vor die Glühhitze erhitzten) Eisens aus; die unbedeckte Stelle schleierte im Entwickler.

Nach Drescher soll mehrstündiges Erwärmen auf 40 Grad C. das unsichtbare Lichtbild auf Bromsilber zerstören[2]); dagegen spricht die photographische Praxis, dass Platten in tropischen Gegenden das unsichtbare Bild Tage lang und Wochen lang bei ebenso hoher Temperatur festhalten.

Gaedicke stellte Versuche über das Verhalten des latenten (unsichtbaren) Lichtbildes in Bromsilber-Gelatine beim Erhitzen an und fand, dass Temperaturen von 60 bis 70 Grad C. dem Bilde nicht schaden, dass höhere Temperaturen von 85 bis 90 Grad C. das Bild wohl nicht zerstören, aber Verschleierung desselben bewirken, während bei längerem Erhitzen auf 100 Grad C. allgemeine Reduction im Hervorrufer eintritt (Phot. Mitth. Bd. 23, S. 191; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 299).

Temperaturen von 60 bis 100 Grad C. bewirken nach längerer Zeit (mehrere Stunden) ein allmähliches Zurückgehen (Abschwächen) des latenten Bildes auf Bromsilber-Gelatine (Gaedicke, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 125).

Im Vorhergehenden wurde das Verhalten des Bromsilbers bei verschiedenen Temperaturen während der Belichtung besprochen.

Auch verschiedene Temperaturen des Entwicklers während des Hervorrufens sind von grossem Einfluss auf die Schnelligkeit des Entwicklungsprocesses und die erzielte Schwärzung und bis zu einem gewissem Grade auch auf die Expositionszeit.

Bei 0 Grad C. ist es sehr schwierig, trotz langer Entwicklung mit Eisenoxalat kräftige Negative zu erhalten; dieselben Platten geben unter sonst gleichen Umständen bei 15 bis 20 Grad C. in kurzer Zeit grosse Dichte (Eder[3]).

Ein warmer alkalischer Pyrogallol-Entwickler wirkt energischer als ein kalter. Pyrogallol-Soda-Entwickler wirkt bei 25 Grad C. so energisch, dass er häufig sogar die ganze Plattenschicht zu schwärzen beginnt (Schleierbildung), wogegen man sich allerdings durch Zusatz eines Verzögerers (Bromkalium) schützen kann; bei 12 bis 16 Grad C. arbeitet derselbe Entwickler klar und schleierlos, bei noch niedrigerer Temperatur bleiben die Details in den Schatten zurück.

Verschiedene Entwicklersubstanzen verhalten sich gegen Temperatureinflüsse verschieden. Manche derselben bleiben in ihrer Wirkung bei

1) Brit. Journ. Phot. 1882. S. 369; Phot. Wochenbl. 1882. S. 237.
2) Phot. Archiv. 1882. S. 126.
3) Phot. Corresp. 1883. S. 87.

niedrigen Temperaturen (welche sich 0 Grad C. nähern) stark zurück, arbeiten zwischen 10 und 20 Grad C. sehr gut und verschleiern die Platten bei Temperaturen um 25 Grad C. stark. Andere sind Temperatureinflüssen weniger zugänglich. So kann man z. B. beim Pyrogallol die verminderte Wirkung bei niedrigen Temperaturen durch Vermehrung des Alkali compensiren, beim Eisenoxalat durch Zusatz von Spuren von Fixirnatron.

Hydrochinon-Entwickler von 0 Grad C. arbeitet zwei- bis dreimal träger als bei 18 Grad C. Amidol-Entwickler braucht bei 0 Grad C. dreimal, bei 8 Grad C. zweimal längere Zeit als bei 16 Grad C. Glycin-Pottasche erfordert bei 12 Grad C. eine ungefähr zweimal so lange Entwicklungsdauer als bei 22 Grad C. Glycin-Entwickler braucht bei Temperaturen über 25 Grad C. einen kleinen Bromzusatz, um schleierlos zu wirken (Hübl[1]).

Bei 1 bis 2 Grad C. gibt Eikonogen noch brauchbare Bilder, Pyrogallol wirkt schwach, Hydrochinon noch weniger. Bei 25 Grad C. hingegen gibt Hydrochinon gute Negative und arbeitet rasch, während Pyrogallol und namentlich Eikonogen zu Schleier neigt[2]).

Hydrochinon-Entwickler verliert bei niedrigen Temperaturen viel mehr von seiner Entwicklungskraft als Pyrogallol. Bei höheren Temperaturen (über 20 Grad C.) arbeitet Hydrochinon sehr schnell und gibt trotzdem kräftige Negative. Eikonogen (auch Rodinal) verliert in der Kälte wenig an seiner Wirksamkeit, wirkt aber bei starker Wärme so rapid, dass er flaue und schleierige Negative liefert. Metol verhält sich ähnlich wie Eikonogen, kann aber in der Wärme besser durch Zusatz von Bromkalium regulirt werden[3]).

Die Entwicklung von Gelatineplatten in tropischen Gegenden bietet viele Schwierigkeiten, nicht nur weil die hohen Temperaturen die Entwicklung unregelmässig machen, sondern weil auch die Schicht der Gefahr des Auflösens unterworfen ist. Aber selbst Temperaturen von 30 Grad C. sind kein Hinderniss, wenn die Gelatine der Emulsionsschicht genügend hart (eventuell mit Alaun gegerbt) ist.

X. Wirkung von Vorbelichtung und beginnender Zersetzung des Bromsilbers auf seine Empfindlichkeit.

Bei der Photographie mittels Bromsilber-Gelatine muss der Lichteindruck so stark sein, dass die „Schwelle der Entwickelbarkeit“ überwunden wird (s. Sensitometer). Lässt man eine ganz schwache allgemeine

1) Hübl, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 186. — Hübl, Die Entwicklung der photographischen Bromsilber-Gelatineplatte. 1898. S. 52.

2) Trail Taylor, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 415. — Vergl. auch Miethe, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1892. S. 400.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 466.

Lichtwirkung vor der eigentlichen Exposition (sog. „Vorbelichtung") auf die Platte kommen, so kann man bei späterer Exposition in der Camera noch schwache Lichteindrücke entwickeln, welche sonst unterhalb dieser Schwelle geblieben wären.

Eine derartige minimale allgemeine Belichtung der Schicht vor der eigentlichen Exposition in der Camera, sog. „Vorbelichtung", nimmt auf alle Arten von photographischen Platten (nasse, wie trockene) einen günstigen Einfluss auf die Empfindlichkeitssteigerung. Da jedoch in Anbetracht der ausserordentlichen Lichtempfindlichkeit der Bromsilber-Gelatine die Dosirung der Lichtmenge bei der Vorbelichtung schwer zu bestimmen ist, und eine starke Vorbelichtung unfehlbar zu Schleier führt, so kann man in der Praxis von dieser Art der Empfindlichkeitssteigerung keinen Gebrauch machen; die Sache hat somit lediglich theoretisches Interesse[1]).

Nachfolgendes Experiment Eder's beweist eine Steigerung der Empfindlichkeit bei Trockenplatten um das Zwei- bis Dreifache. Eine Bromsilber-Emulsion, dargestellt mittels kohlensauren Silberoxydammoniaks durch $^1/_2$ stündiges Erwärmen auf 40 Grad C., gab 15 Grad Warnerke. Nachdem eine solche Platte durch 2 Minuten in unmittelbarer Nähe einer dunkelrothen Lampe (Kerzenflamme) vorbelichtet worden war, gab sie Nr. 19 im Warnerke-Sensitometer; nach 6 Minuten 19 bis 20 Grad W., dann trat Schleier auf. — Auch andere Experimentatoren, z. B. Gaedicke[2]), bestätigten die Wirkung der Vorbelichtung.

Andauerndes Kochen der Bromsilber-Emulsion bei ihrer Darstellung veranlasst gleichfalls (ähnlich wie Vorbelichtung) eine beginnende Reduction des Bromsilbers (Wirkung der Gelatine), welche anfangs beim Entwickeln kaum nachweisbar, aber bei stärkerem Grade zu einer merklichen Schwärzung der ganzen Schicht (Verschleierung) führt. In der That ist die höchste Empfindlichkeit, welche man bei der Reifung des Bromsilbers erreichen kann, knapp neben beginnender Zersetzung (Schleierbildung) des Bromsilbers gelegen.

Vielleicht trägt die beginnende schwache Reduction des Bromsilbers dazu bei, dass das Licht die „Schwelle" leichter überwindet, d. h. dass die Lichtempfindlichkeit gesteigert wird[3]).

Jedoch reicht diese Erklärung nicht zum Verständniss des Reifens aus, weil Emulsionen trotz beginnenden Schleiers sehr unempfindlich sein können, weshalb man wieder die Annahme der Existenz verschiedener Modificationen als Hauptursache der gesteigerten Empfindlichkeit betrachten muss.

1) Ueber Vorbelichtung, Nachbelichtung und Nebenbelichtung bei verschiedenen photographischen Processen s. Bd. I, Abth. I, S. 313 (2. Aufl. dieses Werkes).

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 122.

3) In der That ist fein zertheiltes metallisches Silber ein Sensibilisator (siehe Abegg, Zeitschr. f. wissensch. Phot. 1899).

Eine eigene Art von Schleier ist der „Druckschleier“, welcher entsteht, wenn Bromsilber sehr stark gepresst wird (vergl. S. 79). Man kann ihn beobachten, wenn das Bromsilber mit der Plener'schen Centrifugalmaschine auscentrifugirt wird und dabei die Geschwindigkeit zu gross ist, wodurch das Bromsilber eine zusammengepresste compacte Masse bildet, welche schwer emulsificirt und schleierige Bilder gibt. Diese Art von Schleier lässt sich nicht durch Jod oder Brom zerstören. Auch sehr grobkörniges Bromsilber, welches nach zu langem Kochen sich absetzt, ist schleierig und lässt sich nur schwer durch die genannten chemischen Mittel wieder herstellen.

Auch Röntgenstrahlen, welche Holz, Carton etc. (nicht aber Schwermetalle, wie Blei) durchsetzen, können verpackte Trockenplatten zum „Schleiern“ bringen. — Ebenso gewisse Dämpfe und Gase (s. S. 90).

I. Entstehung des chemischen Schleiers bei der Herstellung der Emulsion.

Alle Wege, welche angegeben wurden, um hochempfindliche Emulsionen zu erhalten, führen zum Schlusse zur Entstehung von schleiernder Emulsion.

Wird schwach saure Bromsilber-Gelatine bei 30 bis 40 Grad C. erwärmt, so steigt die Empfindlichkeit von Tag zu Tag. Ungefähr am siebenten Tage (bald früher, bald später) beginnt die Emulsion sich zu zersetzen; sie gibt dann im Entwickler Schleier, d. h. sie schwärzt sich auch an den unbelichteten Stellen.

Bei höherer Temperatur reift die Emulsion rascher, und die Verschleierung tritt meistens schon nach $^3/_4$ bis 2 Stunden ein, bald früher, bald später. Es verhalten sich nämlich nicht alle Gelatinesorten gleich.

In neutraler Gelatinelösung erfolgt die Verschleierung beim langen Digeriren oder Kochen rascher, als in schwach saurer Lösung. Es genügt eine Spur Essigsäure, Salzsäure oder Salpetersäure, um die Emulsion beim Kochen hinlänglich lange klar zu erhalten. Deshalb nehmen viele Photographen das Ansäuern der Emulsion in die Vorschrift zur Emulsionsbereitung mittels Siedens auf, weil sonst allzu leicht die Grenze zur Verschleierung überschritten wird; bei der Digestion in mässiger Wärme erfolgt die Veränderung viel langsamer, so dass man sie (auch ohne Säure) leicht überwachen kann. Zu viel Säure ist schädlich und verzögert das Reifen (s. S. 58 und Cap. XIV).

Bei Gegenwart von alkalisch reagirenden Substanzen reift die Emulsion schon bei einer niedrigeren Temperatur, und man darf die Hitze beim Reifungsprocesse nicht zu sehr steigern (s. S. 61), sonst tritt Schleier auf.

Bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt 1 bis 2 Proc. flüssiges Ammoniak (d = 0,91) noch keinen Schleier; selbst nach 8 Tagen nicht. Bei 30 bis 40 Grad C. mit Ammoniak digerirt, entstehen mitunter schon nach einer Stunde, meistens aber erst nach 3 bis 4 Stunden Schleier, mit Sicherheit aber nach 24 Stunden. Bei 60 bis 70 Grad C. ist die Bromsilber-Gelatine nach 6 Stunden total zu Grunde gegangen; bei 100 Grad C. erfolgt die Zersetzung fast augenblicklich.

Eine Spur Aetzkali bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Schleier (s. Cap. XIV); bei 100 Grad C. zersetzt es aber die Bromsilber-Gelatine so energisch, dass sie sich bräunt und metallisches Silber ausscheidet. Grosse Mengen Aetzammoniak (z. B. 10 Proc.) sind in der Emulsion sehr gefährlich; sie verursachen selbst bei 30 Grad C. häufig Schleier.

Kohlensaure Alkalien, wie kohlensaures Ammoniak und Soda, wirken milder. Man kann eine Bromsilber-Gelatine mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. festem kohlensauren Ammoniak selbst 10 bis 15 Minuten sieden, ohne Verschleierung befürchten zu müssen. Eine Emulsion verträgt sogar 1 Proc. Soda, ohne bei einstündiger Erwärmung auf 30 bis 40 Grad C. Schleier zu geben. Selbstverständlich stellt sich der letztere bei fortgesetztem Erwärmen ein.

Da sich die Gelatine-Emulsion bei Gegenwart eines Alkalis ganz anders, als bei schwach saurer Reaction verhält, so muss man auf die saure oder alkalische Reaction der Gelatine das Augenmerk lenken. Saure Gelatine wirkt auf das Bromsilber selbst bei der Siedetemperatur durch kurze Zeit nicht nachtheilig ein; alkalische verursacht leicht Schleier. Sobald man also nicht absichtlich ein Alkali zusetzt und in Folge dessen seine secundären zersetzenden Wirkungen nicht in Rechnung zieht, wird ein zufällig vorhandenes Alkali stören: so beispielsweise bei den Methoden, nach welchen die Emulsion gekocht wird. Ebenso störend wirkt das Auftreten von Ammoniak bei mehrtägiger Digestion bei 30 bis 35 Grad C. sein (Bennett's Verfahren), denn man macht sich dabei nicht auf die unbeabsichtigte Nebenwirkung des Ammoniaks gefasst, welches beim langen Digeriren Schleier gibt. Man wird auch hier saure Gelatine nehmen, welche nach 10 Tagen noch kein Ammoniak zu entwickeln pflegt, während alkalische Gelatine schon nach 2 bis 4 Tagen Ammoniak abgibt. Alkalische Gelatine und alkalisches Bromkalium sind unschädlich, wenn man absichtlich gleich zu Beginn Ammoniak zusetzt, denn dann ist der ganze Arbeitsmodus für die alkalische Flüssigkeit angepasst.

Der Verschleierung der Emulsion wirkt entgegen:

1. Ein Zusatz von Jodsilber zum Bromsilber. Jodbrom-Emulsion verdirbt nicht so leicht beim Kochen und widersteht auch besser beim ammoniakalischen Processe.

2. Ueberschuss von löslichem Bromid während des Erhitzens. Eine Emulsion, welche kein überschüssiges, lösliches Bromsalz enthält, verschleiert leicht; deshalb soll man eine gewaschene Emulsion beim

Wiederschmelzen nicht zu heiss machen, sondern unter 50 bis 60 Grad C. halten.

3. Ueberschuss von löslichem Chlorid wirkt gleichfalls schleierwidrig während des Reifens; aber nicht in so hohem Grade wie das Bromid.

4. Bei der Siede-Emulsion wirkt ein Zusatz von Säure schleierwidrig. Vergl. ferner Cap. XIV.

Separat gefälltes und gewaschenes Bromsilber, mit Gelatine gekocht, gibt leichter Schleier als mit Glycerin und Gummi arabicum[1]).

Der Leim (Gelatine) verhält sich nicht nur gegen Silbersalze, sondern im Allgemeinen als Reducirer, was Bizio vor einiger Zeit erkannte: er fand, dass z. B. Quecksilberchlorid durch wässerigen Leim zu Chlorür, und Quecksilberoxyd durch alkalische Leimlösung zu Metall reducirt wird[2]).

Durch die monateiange Einwirkung von wässeriger Gelatine auf Bromsilber in der Kälte, die tagelange bei 30 bis 40 Grad C. und minutenlange Digestion bei 100 Grad C., wird eine geringe (durch Dunkelfärbung noch keineswegs ersichtlich werdende) Reduction zu Silbersubbromid eingeleitet. Es darf uns dann nicht Wunder nehmen, dass alkalische Emulsionen rascher schleiern als saure. Auch Bromsilbercollodion schleiert, wenn es monatelang mit Tannin, Gallussäure etc. in Berührung ist.

In trockenem Zustande scheint die Gelatine nur einen verschwindenden, äusserst schwachen reducirenden Einfluss auf das Bromsilber zu haben; wenigstens schleiert völlig trockene Emulsion selbst nach mehreren Jahren in der Regel nicht.

Denselben Impuls zur leichten Reducirbarkeit des Bromsilbers zu Metall mittels chemischer Entwickler kann man demselben also durch kurze Belichtung oder auch durch Digestion mit sehr schwach reducirenden Körpern (mit bromabsorbirenden Substanzen) ertheilen; in beiden Fällen kann man die Reduction durch andauernde Einwirkung des Lichtes oder der erwähnten Substanzen bis zur Bräunung fortführen.

Sehr interessant erscheint die Beobachtung, dass alle jene Körper, welche die Entstehung des latenten Lichtbildes verzögern, auch die analoge Verzögerung bei der Digestion mit schwach zersetzenden Substanzen hervorbringen. Besonders die Einwirkung der löslichen Bromide ist in dieser Richtung beachtenswerth. Bromkalium verzögert die photographische Zersetzung um so mehr, ein je grösserer Ueberschuss vorhanden ist. Bei der Anwesenheit eines namhaften Ueberschusses von Bromkalium erhält die Bromsilber-Gelatine-Emulsion sowohl bei deren Digestion für sich, als mit etwas Ammoniak viel schwieriger die Neigung,

1) British Journ. of Phot. Januar 1881.

2) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 9, S. 1438.

sich mit dem Entwickler zu schwärzen, als bei der Gegenwart einer geringeren Menge desselben.

Die photographische Zersetzung des Bromsilbers, welche es beim kurzen Belichten in der Camera erleidet, erklärt sich nach dem Obigen nicht als ein eigenartiger Process, sondern als das Resultat einer partiellen, auch auf andere Weise zu erzielenden minimalen Bromabspaltung.

II. Substanzen, welche den chemischen Schleier der Bromsilber-Gelatine zerstören.

Die Kenntniss dieser chemischen Agentien ist wichtig, weil manche Zufälligkeiten die Entstehung des Schleiers herbeiführen können.

Das einfachste, unschädlichste Mittel, einen schwachen Schleier zu vermeiden (resp. zu zerstören), ist der Zusatz von etwas Bromammonium oder Bromkalium zur flüssigen gewaschenen Emulsion vor dem Giessen, was Cap. XIV ausführlich beschrieben wird.

Radicaler wirkt Bromtinctur (s. Cap. XIV), weniger gut Jod oder Chlor (s. Cap. XIV), welche wohl nur in der geschmolzenen Emulsion zur vollen Wirkung gelangen. Kaliumbichromat schwächt das latente Lichtbild, aber zerstört es nicht völlig. Zusatz von Säuren zum Bichromat, wie Salzsäure (welche Chlor frei macht), Salpetersäure, Schwefelsäure, zerstören aber das Lichtbild, wie Eder zuerst angab.

Als Bäder für trockene Platten, welche durch Lichtzutritt verdorben sind, können nach Eder[1]) folgende Bäder dienen:

1 Theil Kaliumbichromat, 3 Theile Salzsäure und 100 bis 150 Theile Wasser; oder: 1 Theil Kaliumbichromat, 3 Theile Schwefelsäure, 100 bis 150 Theile Wasser. Man lässt eine oder mehrere Stunden baden, wäscht mit Wasser stundenlang und trocknet. Die Empfindlichkeit solcher Platten sinkt immer erheblich, weshalb dieses und andere ähnliche Mittel wenig gebraucht werden.

Auch ein Gemisch von Bromammonium und Salpetersäure zerstört das Lichtbild[2]), jedoch nicht so vollkommen wie Chrombäder.

III. Wirkung von Dämpfen, Gasen, Evaporationen von Metallen und anderen festen Körpern auf Bromsilberplatten.

Die photographische Bromsilber-Gelatineplatte ist ungemein sensibel gegen ganz schwache chemische Agentien, gegen Gase und Dämpfe, welche sich in einer unendlich kleinen, kaum nachweisbaren Menge ausscheiden.

---

1) Phot. Archiv. 1881. S. 109.

2) Von Shermann zur Restaurirung belichteter Platten empfohlen (Phot. Almanac for 1877. S. 112; Phot. Mitth. 1877. Bd. 14, S. 182). — Ferner Juhl (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 478).

Colson (1896) fand, dass eine von Oxydschicht befreite Zinkplatte oder Aluminiumplatte auf grössere Distanz Dämpfe abgibt (Evaporationen liefert), welche Bromsilber-Gelatine afficiren, so dass es sich im Entwickler schwärzt (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 407). W. J. Russell führte aus, dass unzählige Gegenstände (metallischer oder nichtmetallischer Natur) „Strahlen“ (richtiger „Dämpfe“) aussenden, welche auf Bromsilberplatten wirken. So z. B. haben diese Wirkung Zinn, Cadmium, Blei, amalgamirtes Zink, viele Metalle (ausgenommen Gold, Platin und Eisen), organische Stoffe, wie Stroh, Druckerschwärze, Holz, besonders Fichtenholz und Holzstoffpapiere. Diese Wirkung dringt durch Guttapercha, Collodion, Celluloïd und gewisse Papiersorten, während andere Papiere, Glas, Mineralien etc. sie aufhalten. Russell kann diese Erscheinungen nicht völlig erklären, meint aber, es sei gebildetes Wasserstoffsuperoxyd im Spiele (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 246; 1899. S. 9 und 500).

Auch Terpentinöl wirkt stark auf Bromsilber-Gelatine (Sperber, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 501), so dass dieselbe ohne vorausgegangene Lichtwirkungen im Entwickler geschwärzt wird.

Die Kenntniss der allmählich zersetzenden Wirkung von Dämpfen oder Strahlungen, welche von so verschiedenartigen Substanzen ausgehen und die Bromsilberplatten verändert, ist von Wichtigkeit, weil sie Störungen im photographischen Processe mit sich bringen kann.

Die oft gemachte Beobachtung, dass ganz neue Holzcassetten die darin aufbewahrten Trockenplatten nach 1 bis 2 Wochen schleierig machen, dass Schachteln und Papiere aus Holzstoff oder anderem ungünstigen Materiale Randschleier oder gänzlichen Schleier mit der Zeit hervorrufen, gehört hierher. (Ueber Prüfung von schwarzem Papier, welches zum Verpacken von Bromsilber-Gelatineplatten dienen soll, s. unten.)

NEUNTES CAPITEL.

UNTERSUCHUNG ÜBER ELEKTROLYTISCHE ODER CONTACTWIRKUNGEN BEI DER ENTWICKLUNG VON LICHTBILDERN. — PHYSIKALISCHE ENTWICKLUNG. — HERVORRUFUNG NACH DEM FIXIREN.

I. Contactwirkung bei der Entwicklung.

Es ist eine Thatsache, dass das fein vertheilte metallische Silber im innigen unmittelbaren Contacte mit Bromsilber bei Einwirkung photographischer Entwickler die Reduction des letzteren begünstigt. Wird (nach Abney[1]) ein entwickeltes Lichtbild, aus metallischem Silber bestehend, mit Bromsilber-Emulsion überzogen und dann mit einem chemischen Entwickler behandelt, so wird das Bromsilber (ohne dass irgend eine Lichtwirkung vorausgegangen wäre) über den Bildstellen zu Metall reducirt und das Lichtbild reproducirt sich durch blosse Berührung.

Legt man einen Draht von reinem Silber bei Lichtausschluss auf eine Bromsilberschicht und lässt Kaliumferrooxalat einwirken, so beobachtete Eder an den Berührungsstellen mitunter eine schwache Reduction des Bromsilbers; genaue Versuche (Phot. Corresp. 1899) aber zeigten, dass bei Vermeidung von stärkerem Drucke diese Reduction nicht oder kaum nachweisbar auftritt. Dagegen ist die Reduction durch Contactwirkung nur bei sehr feiner Vertheilung und innigstem Contacte deutlicher nachweisbar.

Abney variirte sein vorhin beschriebenes Experiment später (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 357) in der Weise, dass er eine Bromsilber-Gelatineplatte kurz belichtete, theilweise Chlorbrom-Emulsion darübergoss und nach dem Trocknen mit alkalischem Entwickler hervorrief. Es zeigte sich dann auf dem nicht belichteten Chlorbromsilber-

1) Emulsions Processes in Photography. London, 1878. S. 11.

Ueberzuge ein deutliches Bild, während auf dem nicht überzogenen Theile das Entwicklungsbild schwächer war. Durch Abziehen der nachträglich aufgegossenen unbelichteten Chlorbrom-Emulsion liess sich constatiren, dass diese ein deutliches, kräftigeres Bild als das belichtete Bromsilber zeigte.

Diese Vorgänge fasste man früher (dies geschah auch im II. Bande dieses Werkes, 2. Aufl., S. 47 seitens des Verfassers) als elektrolytische Phänomene auf. G. Bredig[1]) zeigte aber, dass höchst wahrscheinlich eine Contactwirkung in völliger Analogie mit dem Auskrystallisiren übersättigter Lösungen bei Berührung mit Krystallkeimen gleicher Art vorliegt.

Abegg ging so weit, die ganze Entwicklungstheorie des latenten Bildes mit chemischen Entwicklern auf die primäre Entstehung von „Silberkeimen" durch Lichtwirkung im Bromsilber zu erklären, was aber ganz unhaltbar ist, weil das primäre Lichtbild unmöglich aus metallischem Silber bestehen kann[2]) (vergl. S. 74).

Bei der chemischen Entwicklung (das ist die gewöhnliche Art, photographische Trockenplatten zu entwickeln) ist die Contactwirkung von metallischem Silber und Bromsilber sicherlich nur eine ganz nebensächliche.

Anders liegt die Sache bei der physikalischen Verstärkung von Silbernegativen mittels eines Gemisches von Pyrogallol und Silbernitrat, ebenso wie bei der physikalischen Entwicklung von belichteten Emulsionsplatten vor und auch nach dem Fixiren. Bei den Vorgängen genügen die vorhandenen, sogar unsichtbaren minimalen Partikelchen von metallischem Silber, um die physikalische Entwicklung, also Silberabscheidung auszulösen, ebenso wie ein Krystallkeim die Krystallisation einer übersättigten Lösung einleitet. Wie klein ein solches Krystallfragment sein kann, welches noch auslösend auf den Krystallisationsvorgang wirkt, hat Ostwald gezeigt[3]), der noch mit Krystallmengen von $^1/_{10000000}$ Milligramm solche Abscheidungen beim Krystallisiren von Salzen aus ihren Lösungen einzuleiten vermochte.

II. Entwicklung von Gelatineplatten mit physikalischer Entwicklung.

Gewöhnliche Bromsilber-Gelatineplatten lassen sich mit saurer Pyro- oder Eisenvitriollösung und Silbernitrat (d. i. mit dem Ent-

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 357.

2) Siehe die Kritik dieser Silberkeimtheorie Prof. Abegg's, welche auch Dr. Englisch vertheidigte, durch Eder (Phot. Corresp. 1899. S. 276, 332 u. 463).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 22, S. 289.

wickler für nasse Collodionplatten) nicht mit Vortheil entwickeln. Man erzielt nur geringe Empfindlichkeit und dünne Bilder.

Es gelingt nicht, auf gewöhnlichen Bromsilber-Gelatineplatten mittels saurer Pyrogallus-, Gallus- oder Eisenvitriollösung und Silbernitrat brauchbare Negative oder Diapositive herzustellen.

Die Entwicklung gelingt aber sofort, wenn man die Bromsilber-Gelatine, oder noch besser eine Jod-, Chlor-, Jodbrom- oder Jodchlor-Emulsion in einer Silbernitratlösung badet, trocknet, belichtet und nun mit den bekannten Entwicklern, z. B. Pyrogallol, Citronensäure und Silbernitrat, entwickelt. Dadurch erhält man schleierlose, schöne, brillante Bilder. Die Farbe der Bilder lässt sich beliebig abstimmen, und zwar z. B. durch Aenderung der Säure (Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure) oder Mischen von Pyrogallus mit Gallussäure etc.

Auf Papier lassen sich auf diese Weise Schnellcopien herstellen, welche nicht schlecht sind. Allerdings muss man viel länger belichten, als mit alkalischem Entwickler.

III. Fixiren des latenten Bildes und nachfolgendes Hervorrufen.

Erzeugt man durch kurze Belichtung in der Camera ein latentes Lichtbild und fixirt es in Fixirnatronlösung ohne es zuvor zu entwickeln, so kann das Auge keine Spur eines Lichtbildes wahrnehmen.

Legt man die Platte in chemische Entwickler (alkalischen Pyrogallol etc.), so erscheint gleichfalls kein Lichtbild.

Behandelt man aber die belichtete und fixirte Platte mit physikalischen Entwicklern, so entwickelt sich allmählich ein negatives Bild, indem sich an den vom Lichte getroffenen Stellen metallisches Silberpulver aus der Entwicklerflüssigkeit anlagert.

Dieses Phänomen der Hervorrufung des Bildes nach dem Fixiren ist keineswegs neu (vergl. Bd. II, S. 43, 2. Aufl.); es war bei Collodionplatten schon lange bekannt. Bei Gelatineplatten wurde man erst in neuerer Zeit wieder darauf aufmerksam.

F. Kogelmann[1]) machte aufmerksam, dass das latente Lichtbild in Bromsilber-Gelatine sich nach dem Fixiren mittels saurem Eisenvitriol oder Pyrogallol und Silbernitrat entwickeln lasse. Es muss also in den fixirten Theilen (ohne Hervorrufung) der Bromsilberschicht ein Körper (unsichtbar) enthalten sein, welcher ein Anziehungsvermögen gegen Silberpulver in statu nascendi hat. Sterry[2]) zeigte, dass eine belichtete und fixirte Bromsilber-Gelatinetrockenplatte bei Tageslicht entwickelt

1) Kogelmann (1894); Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 418.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 289 und 476.

werden könne, was Neuhauss bestätigte (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 476). Es hängt jedoch (nach Neuhauss) viel von der Art des Entwicklers ab. Es eignen sich Lösungen von Silberrhodanid oder -thiosulfat, gemischt mit Entwicklersubstanzen (Rodinal oder Metol), welche sich sehr langsam unter allmählicher Silberausscheidung zersetzen. Gut entspricht ein Entwickler aus: 100 ccm Wasser, 24 g Rhodanammonium, 4 g Silbernitrat, 24 g Natriumsulfit, 5 g Fixirnatron, 6 Tropfen Bromkaliumlösung (1 : 10); von dieser Lösung mischt man 6 ccm mit 54 ccm Wasser und 2 ccm Rodinal. — Haschek verwendete eine ähnliche Mischung, jedoch setzte er Metol statt Rodinal zu (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 476). Die Entwicklung dauert sehr lange (stundenlang). Das Bild ist dünn, meistens nicht besonders schön abgestuft und muss mit Quecksilberchlorid verstärkt werden.

Bringt man eine unfixirte, belichtete Bromsilber-Gelatineplatte in einen derartig gemischten physikalischen Entwickler, so entwickelt sich das Bild gleichfalls und die gleichzeitig vorhandenen Fixirmittel fixiren es aus (Haschek a. a. O.).

Man kann auch eine Bromsilber-Gelatineplatte anfangs chemisch entwickeln, dann (vor dem Fixiren) mit obigem physikalischen Entwickler weiter entwickeln oder verstärken (Haschek, Phot. Rundschau 1899. S. 196), was aber nach Neuhauss (Phot. Rundschau 1899. S. 196) keinerlei Vortheile bietet.

Die von mancher Seite an diese Phänomene geknüpfte Hoffnung, brauchbare Processe zur Erzeugung photographischer Negative durch Fixiren und darauffolgendes Entwickeln zu gewinnen, haben sich bisher durchaus nicht erfüllt; die Resultate sind vielmehr mangelhaft.

Nach der Silbersubbromid-Theorie erklärt sich dieses Phänomen ungezwungen durch die Annahme, dass im latenten Lichtbilde Subbromid (von der schematischen Formel Ag_2Br) vorhanden ist, welches beim Behandeln mit Fixationsmitteln (Fixirnatron, Rhodaniden etc.) sich spaltet

$$Ag_2Br = AgBr + Ag.$$

Das Bromsilber löst sich auf, und feine Partikelchen von Silbermetall bleiben in minimaler Menge zurück — zu gering, um als Schwärzung wahrgenommen zu werden, aber gross genug, um Attractionscentren für ausgeschiedenes nascirendes Silber (aus physikalischen Entwicklern) zu bilden.

Chemische Entwickler sind auf belichtete fixirte Trockenplatten ohne Wirkung. Halbfixirte belichtete Platten aber geben an den unteren (nicht fixirten) Bromsilberschichten noch deutliche Bilder (Vidal[1]). Manche Entwickler vertragen ohne Schaden für ihre entwickelnde Kraft Zusatz von viel Fixirnatron; sie fixiren und entwickeln dann gleichzeitig, wie zuerst Punnett[2]) für Ortol-Entwickler, Hanneke[3]) für Brenzcatechin-Entwickler angab. Solche ge-

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 477.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 477.

3) Phot. Mitth. 1899.

mischte Fixir- und Entwicklerbäder wurden von Ellon (Berlin) 1899 in den Handel gebracht, sind aber nicht vortheilhaft (Eder, Phot. Corresp. 1899. S. 469).

Behandelt man ein mit chemischem Entwickler hervorgerufenes, fixirtes und gewaschenes Bromsilber-Gelatine-Negativ mit solchem „physikalischen Entwickler", so verstärken sich die Negative allmählich und ziemlich ausgiebig. Darauf hat man versucht eine Verstärkungsmethode mit Silber zu gründen, welche aber bei Gelatine-Negativen nicht sehr erfolgreich verwendbar ist. Dies ist erwähnenswerth, weil nasse Collodionplatten die Silberverstärkung sehr gut annehmen, bei weitem besser als Gelatineplatten, was damit zusammenhängen mag, dass bei Collodionplatten die Silberpartikelchen mehr an der Oberfläche liegen und die Collodionschicht ein dünnes indifferentes Bindemittel darstellt, während die dicken und gequollenen Gelatineschichten den Zutritt der Silberverstärkung zu den Silberpartikelchen nicht so gut gestatten, und deshalb den physikalischen Anlagerungsprocess ungünstig beeinflussen; bei rein chemischen Verstärkungsmethoden (z. B. der Quecksilber-, Uran-Verstärkung etc.) kommt dies nicht in Betracht.

ZEHNTES CAPITEL.

CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DES ENTWICKELTEN NEGATIVS. — SCHWÄRZUNG IM ENTWICKLER. — UNLÖSLICHWERDEN VON GELATINE-EMULSION DURCH LICHTWIRKUNG. — MIKROSKOPISCHE BEOBACHTUNGEN ÜBER KORN ETC. BEI BROMSILBER-GELATINE.

Wird eine Bromsilber-Gelatineplatte belichtet und mittels chemischer Entwickler ein photographisches Negativ erzeugt, so schwärzen sich die belichteten Stellen unter Ausscheidung von reducirtem metallischen Silber, welches je nach der Natur des verwendeten Entwicklers eine grauschwarze, bräunliche (gelb- oder rothstichige), selten grünbraune Färbung aufweist. Die überwiegende Hauptmasse der dunklen Bildsubstanz im photographischen Negative ist feinzertheiltes metallisches Silber, welches beiläufig die körnige Structur des Bromsilbers, von dem es stammt, aufweist.

Bestand der Entwickler aus Eisenoxalat, Hydroxylamin, hydroschwefliger Säure (resp. deren Salze), kurz, wurden Reductionsmittel verwendet, deren Reactionsproducte beim Entwickeln (Oxydationsproducte) wenig oder nicht gefärbt sind, oder besser gesagt kein Tingirungsvermögen (färbende Kraft) für Gelatine oder feinzertheiltes Silber besitzen, so wird die Bildsubstanz aus reinem, grauschwarzem metallischen Silber gebildet.

Manche Entwicklersubstanzen, wie z. B. alkalisches Pyrogallol und andere Körper, deren Oxydationsproducte intensive (meist braune) Färbung aufweisen, färben das Bromsilber bräunlich, indem insbesondere an den Bildstellen sich nicht nur an den Silberpartikelchen Farbstoffniederschläge anlagern, sondern auch an der Gelatine, in welche die Silberkörnchen eingebettet sind. Man kann durch Lösungsmittel das Silberbild entfernen, und dann bleibt ein schwaches Farbstoffbild deutlich

zurück, wie insbesondere Liesegang[1]) gezeigt hat. Man kann deshalb von einem anorganischen und einem nebensächlichen organischen Bild im photographischen Negativ sprechen.

Alle Zusätze, welche die Entstehung gefärbter Producte im gebrauchten Entwickler hintanhalten, z. B. Natriumsulfit, bewirken die Bildung von grauschwarzen Silberreductionen. Lässt man Natriumsulfit (von Pyrogallol, Pyrocatechin, Eikonogen etc.) weg, so werden die Negative mehr braun.

Die bräunlich gefärbten Negative zeigen beim photographischen Copirprocesse häufig eine stärkere Deckkraft, als man mit dem Auge abschätzt. Die optische Durchlässigkeit ist in solchen Fällen nicht völlig maassgebend für die Durchlässigkeit gegenüber den chemisch wirksamen Strahlen (blauviolett beim Copirprocess). — Alaun, schwache Säuren, Oxydationsmittel etc. bleichen unter günstigen Verhältnissen das Farbstoffbild aus und lassen grauschwarzes Silber zurück.

Dominirend und ausschlaggebend im photographischen Negative ist stets das ausgeschiedene Quantum von metallischem Silber.

Nach Hurter und Driffield werden beim Auffallen von Licht auf photographische Trockenplatten ungefähr $2\frac{1}{2}$ bis 3 Proc. durchgelassen, 20 bis 30 Proc. Licht werden absorbirt und ca. 67 bis 77 Proc. Licht reflectirt. Es lässt sich ein Einfluss der Menge des eintretenden Lichtes auf die Menge des Bromsilbers in der Platte nachweisen. (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 209.)

Der Silberniederschlag einer entwickelten photographischen Platte ist um so dichter (undurchsichtiger, schwärzer im durchfallenden Lichte), je weniger Licht er durchlässt, d. h. je mehr metallisches Silber auf die Flächeneinheit der Schicht niedergeschlagen ist. Man bezeichnet als „Dichtigkeit einer Platte“ (oder wie wir es auch besser nennen können: „Schwärzung“ oder „Opacität“) den Logarithmus ihrer Undurchlässigkeit für das Licht. Diese Zahl, welche das Maass der „Schwärzung“ repräsentirt, ist dem Gewichte des metallischen Silbers auf der Flächeneinheit proportional und entspricht dem auf das Auge hervorgerufenen Lichteindrucke[2]).

Die „Schwärzung“ gewöhnlicher guter Negative liegt bei Portraitaufnahmen (Studienköpfen) vom Schatten bis zum hellsten Lichte zwischen 0 bis 1,5, bei Landschaften oder kräftigen Negativen bei 2 bis höchstens 2,5, welche letztere Dichtigkeit nur besonders contrastreichen Negativen mit intensiver Schwärzung der hellsten Lichter zukommt.

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 11 u. 477.

2) Hurter und Driffield, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 219.

Die „Schwärzung 2“ gibt an, dass die Undurchsichtigkeit der Platte an den dichtesten Stellen so gross war, dass sie durchfallendes Licht von der Intensität 1 auf $^1/_{100}$ schwächt, d. h. die Undurchlässigkeit ist = 100; der Logarithmus von 100 ist = 2, also ist, kurz gesagt, die Schwärzung = 2.

Die „Schwärzung 1“ entspricht einem kräftigen Mittelton des photographischen Negativs, sie entspricht einer Undurchlässigkeit gegen Licht = 10 (der Logarithmus von 10 ist = 1). Geht Licht von der Helligkeit 1 ungeschwächt (also mit derselben Helligkeit 1) durch, so ist der Logarithmus von 1 = 0, also die „Schwärzung“ der Schicht = 0.

In Form einer kleinen Tabelle ergibt sich:

Undurchlässigkeit der Schicht	Logarithmus der Undurchlässigkeit = Schwärzung	Undurchlässigkeit der Schicht	Logarithmus der Undurchlässigkeit = Schwärzung
1,0[1]	0,0	25,1	1,4
1,26[2]	0,1	31,6	1,5
1,6	0,2	40,0	1,6
2,0	0,3	50,0	1,7
2,5	0,4	63,0	1,8
3,2	0,5	79,5	1,9
4,0	0,6	100,0	2,0
5,0	0,7	126,0	2,1
6,3	0,8	160,0	2,2
8,0	0,9	200,0	2,3
10,0	1,0	250,0	2,4
12,6	1,1	316,0	2,5
15,9	1,2	500,0	2,7
20,0	1,3	1000,0	3,0

Man kann die Silbermenge quantitativ bestimmen, welche, auf eine gewisse Plattenfläche vertheilt, die „Schwärzung“ = 1 hervorruft. Nach Hurter und Driffield[3]) bewirkt eine Menge von 0,0131 g metallischen Silbers auf eine Plattenfläche von 100 qcm die „Schwärzung“ („Opacität“) = 1, falls das Bromsilberbild mittels Eisenoxalat entwickelt war. Die „Opacität“ der Platte ist jedoch je nach der Farbe

1) D. h. Licht von der Intensität 1 passirt ungeschwächt, mit derselben Intensität, die Schicht.

2) D. h. Licht von der Intensität 1 wird in der Schicht auf $\frac{1}{1,26}$ geschwächt. Die Undurchlässigkeit der Schicht ist der reciproke Werth der Schwächung des sie durchsetzenden Lichtes.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 221.

des gefällten Silbers eine verschiedene, indem Negative, welche mit Pyrogallol entwickelt sind, zur Erzielung derselben optischen Opacität weniger Silber erforderlich machen. Z. B. entsprechen 0,0104 g mittels Pyrogallol reducirten Silbers pro 100 qcm der Opacität (Schwärzung) = 1.

Nimmt man an, dass durchschnittlich 0,012 g metallisches Silber pro 100 qcm Plattenfläche nothwendig sind, um die Schwärzung = 1 zu geben, so erfordert die

Schwärzung	Metallisches Silber pro 100 qcm Fläche
0,5	0,006 g
1,0	0,012 „
1,5	0,018 „
2,0	0,024 „
2,5	0,030 „
3,0	0,363 „

Es ist also wirklich das Maass der Schwärzung dem Gewichte des auf die Flächeneinheit ausgeschiedenen metallischen Silbers proportional.

In der Periode der sehr kurzen Belichtung (Periode der Unterexposition) erfolgt bei Bromsilber-Gelatineplatten mit Eisenoxalat-Entwickler oder dergl. die „Schwärzung" des Negativs proportional der Belichtungszeit. In der Periode der correcten Aufnahmezeit und Entwicklung ist die Schwärzung zufolge der Silberreduction im Entwickler annähernd proportional den Logarithmen der Expositionszeiten. In der Periode der Ueberexposition (neutraler Zustand Janssen's[1]) verschwinden die Unterschiede zwischen schwächerer und stärkerer Lichtwirkung fast vollständig, und in der Periode der Solarisation geht die Lichtwirkung wieder zurück.

Die Messung der Schwärzung des entwickelten Lichtbildes auf Bromsilber-Gelatine im Zusammenhange mit der einwirkenden Lichtintensität führt zur Sensitometrie der photographischen Platten (s. d.) und Construction der Schwärzungs-Curve (s. d.).

Der Silbergehalt einer Trockenplatte (Verhältniss von Bromsilber zur Gelatine), sowie die Dicke der Emulsionsschicht beeinflussen die Dichte (Schwärzung) der Negative. Es ist ohne weiteres einleuchtend, dass in der sensiblen Schicht hinlänglich Mengen von Silbersalz zugegen

1) Siehe Bd. II (2. Aufl.), S. 78 dieses Handbuchs.

2) Siehe Bd. I, Abth. I, (2. Aufl.), S. 308. (Hurter und Driffield.)

sein müssen, um nach dem Entwickeln genügend deckende Schichten reducirten Silbers zu liefern (vergl. S. 77 und 78).

Jedoch ist der Silbergehalt der Bromsilber-Gelatineplatte allein nicht ausschliesslich maassgebend für die Dichte des resultirenden Negativs, denn es kann eine Platte ein sehr dichtes Negativ geben, während eine andere, die ebensoviel Silber enthält, ein dünnes Negativ gibt (s. S. 66 und 78).

Mikroskopische Beobachtungen über das Korn, die Verziehung und Strichverengung bei Bromsilber-Gelatineplatten.

Das Korn der Emulsionsnegative.

Die Emulsionsnegative zeigen unter dem Mikroskope ein Korn, welches verschieden gross ist, je nach der Herstellung der Emulsion, worüber bereits auf S. 56 Angaben gemacht wurden.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass die entwickelten und fixirten Negative unter dem Mikroskope annähernd dieselbe Korngrösse der Silberpartikelchen aufweisen, welche die Bromsilberkörner hatten, aus welchen sie durch Reduction entstanden sind. Dies gilt namentlich für gereifte Trockenplatten, welche man zu gewöhnlichen photographischen Aufnahmen verwendet. Hierauf hat zuerst Eder hingewiesen (Phot. Corresp. 1880. S. 310). Jedoch besteht die Bromsilber-Emulsion aus Partikelchen von verschiedener Grösse und Reductionsfähigkeit, so dass die Dauer der Belichtung und Entwicklung die Durchschnittsgrösse des Kornes beeinflussen kann. Das leichter reducirbare, hochempfindliche (aber auch gröbere) Bromsilber deckt bei kurzer Belichtung und entsprechend langer Hervorrufung fast allein den Bedarf an Silber im Negativ, und dieses wird gröberes Korn zeigen, als reichlich belichtete Bromsilberplatten, bei welchen auch feinkörniges (weniger empfindliches) Bromsilber zur Bilderzeugung beitrug.

Das feinste Korn erhält man, wenn das Bromsilber bei Gegenwart von viel Leim und in grosser Verdünnung gefällt wird. Die Partikelchen besitzen dann (nach Eder) einen mittleren Durchmesser von 0,0008 bis 0,0015 mm. Beim Sieden der sauren Emulsion oder Erwärmen der ammoniakalischen wird meistens das Korn bis auf 0,003 bis 0,004 mm vergrössert. Die Emulsion gibt dann immer noch tadellose feine Negative. Häufig wird das Korn der Bromsilber-Gelatine in Folge allzu langer Digestion oder Sieden mit zu wenig Leim zu grob (0,035 bis 0,01 mm), und dann lassen die hiermit hergestellten Silbernegative schon ein unerwünschtes und beim Copiren mitunter störendes Korn erkennen, welches namentlich beim Vergrössern stark hervortritt.

Ueber die Feinheit des Kornes bei anderen Processen, sowie Figuren, welche das Silberkorn mikroskopisch vergrössert zeigen, s. Bd. II (2. Aufl.), S. 45.

Gewisse photographische Processe, namentlich solche, bei welchen die Negative mit dem Mikroskope betrachtet werden müssen (Astrophotographie, Spectrographie etc.), verlangen feinkörnige Emulsionen.

Auch Abney fand, dass das Silberkorn im Negativ von annähernd der gleichen Grösse ist, wie das Bromsilber. Er beobachtete, dass bei kurzer Belichtung die Mehrzahl der Partikel an der Oberfläche der Schicht liegt; erst bei zunehmender Belichtung findet sie sich auch mehr im Innern der Schicht. Bei langer Belichtung wird das Korn jedoch etwas feiner als bei kurzer (Phot. Rundschau. 1899. S. 28; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 392 und 1899. S. 509). Solarisation beginnt nach Abney (a. a. O.) an der Oberfläche der Schicht, indem hier bei fortgesetzter Belichtung das Silberkorn sich an Umfang mehr und mehr verringert, während die tiefer liegenden Partikel ihre ursprüngliche Grösse beibehalten. Ferner erklärt Abney (a. a. O.) die Ansicht, dass ein reichlicher Bromkaliumzusatz zum Entwickler ein grobes Korn veranlasst[1]), für irrig. Das Verstärken mit Quecksilberchlorid vergrössert den Durchmesser des Kornes von 1 : 1,2.

Eine Commission des Antwerpener Photographenvereins prüfte die Frage, ob die gebräuchlichsten Entwickler einen directen Einfluss auf die Bildung des Kornes bei Bromsilber-Gelatineplatten ausüben und fand, dass Eisenoxalat-, Pyrogallol-, Hydrochinon- und Amidol-Entwickler eine gleichmässig belichtete Platte mit analog gleichem Korne reducirt. Die fixirten und getrockneten Platten zeigten unter dem Mikroskope gleichgrosses Korn (Gife, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 417).

Nach Dr. C. Kaiserling beträgt die Korngrösse bei Bromsilber-Gelatineplatten vor dem Entwickeln (also AgBr-Korn) bei gewöhnlichen Handelssorten im Mittel 0,0013 mm; die Körner sind unregelmässig zerstreut. Nach dem Entwickeln erscheint das Korn des fixirten Bildes meistens länglich, flaschenförmig in mannigfacher Gestalt, fast niemals mit scharfen Ecken. Sie sind meistens 0,001 bis 0,0034 mm lang und 0,00063 bis 0,002 mm breit, also länglich geformt. Durch die Belichtung wird das Plattenkorn auch in seiner Gestalt verändert, was nicht auffällig ist, weil auch die chemische Zusammensetzung verschieden ist. — Beim Vergrössern von Bromsilbernegativen erleidet das durchfallende Licht durch die wie ein unregelmässiges Netz vertheilten Silberpartikelchen Interferenz- und Beugungserscheinungen; das sog. Korn bei Vergrösserungen stammt von diesen Lichterscheinungen, während das wirkliche Plattenkorn (die Silberpartikelchen) kaum sichtbar wird. Das „Zerrissensein" der Schwärzen bei Vergrösserungen ist kein eigentliches Korn, sondern eine Folge der netzartigen Structur der Silberniederschläge. Beim Verstärken mit dem Uranverstärker wächst die Dimension der Silberpartikelchen um das Zwei- bis Vierfache. Die Quecksilberverstärkung liefert Veränderungen des Kornes von anderer Form; das Centrum der Körner ist schwarz, die Ränder sind weniger dunkel und

1) Nach R. E. Liesegang soll das Korn der Bromsilber-Gelatineplatten sich durch Zusatz von Bromkalium zum Entwickler vergrössern (Phot. Archiv. 1897. S. 1); nach Buschbeck aber wirkt ein Vorbad einer überexponirten Platte in Bromkaliumlösung und darauffolgendes Entwickeln mit Pyrogallol-Ammoniak (Edward's Entwickler) günstig für die Entstehung feineren Kornes (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1891. S. 454).

schwammartig (wahrscheinlich partielle Auflösung durch Natriumsulfit). — Nasse Collodionplatten geben noch unregelmässigeres Korn von 0,0014 mm mittlerer Grösse und manche Haufen haben 0,008 mm. Collodion-Bromsilber-Emulsionsplatten sind feiner und regelmässiger im Korn (0,00094 mm), zeigen aber auch Klumpen (0,005 mm). — Mit Glycin entwickelte Chlorbromplatten liefern Korn von 0,00079 mm (Phot. Mitth. Bd. 35, S. 29; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 509).

Fr. Kogelmann nimmt an, dass ein Bromsilberkorn in gereifter Bromsilber-Gelatine vom Durchmesser 0,001 mm 1000 Millionen Molecüle AgBr enthält[1]), welche beim „Reifen“ zu einem grösseren Complex (mehr oder weniger grossen Körnern) zusammentreten.

Wahrscheinlich wird das (aus vielen Molecülen bestehende) Bromsilberkorn während der Belichtung zuerst an der Oberfläche zersetzt[2]) und das Lichtbild nimmt zunächst an Dicke zu. Die Anschauung, dass die Substanz des latenten Bildes auf der Oberfläche des Kornes liegt, wurde insbesondere durch H. Luggin[3]) vertreten und begründet. Diese Annahme stimmt sehr gut mit den Beobachtungen der Solarisationserscheinungen überein.

Die feinkörnigen, unreifen Emulsionen (wie man sie zu Lippmann's Photochromie verwendet) haben immerhin ein messbares Bromsilberkorn. Die Grösse der Partikelchen vor der Entwicklung ist = 0,0001 bis 0,0003 mm. Unter der Einwirkung des Ammoniak vergröbert sich das Bromsilber (s. S. 60), und wenn man den für Photochromie gebräuchlichen Pyrogallol-Ammoniak-Entwickler benutzt, so ist der Durchmesser der Silberkörnchen nach dem Entwickeln = 0,0005 bis 0,0015 mm (Neuhauss, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 186).

Aehnliche Zahlen fand Schütt[4]) für Lippmann'sche Photochromien. Jedoch ist zu beachten, dass bei diesen Photochromien stehende Lichtwellen das Bild erzeugen und dass die Körner nicht als Ganzes, sondern in Schichten reducirt werden [Gaedicke[5]), Schütt[6])], was besonders Neuhauss weiter studirte[7]).

Eignung der Gelatineplatten zu Präcisionsarbeiten für Messungszwecke an Negativen.

Es drängt sich nun die Frage auf, ob die normalen Gelatineplatten, welche anscheinend unverändert fest am Glase sitzen, nicht vielleicht dennoch eine Ausdehnung oder Verzerrung erleiden, die freilich nicht mit dem freien Auge, sondern nur durch mikroskopische Messungen nachweisbar sein müsste.

Die Versuche aber zeigen unzweifelhaft, dass Bromsilber-Gelatineplatten zu genauen Messungen vollkommen geeignet sind, und die moderne

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 418.

2) Nach R. E. Liesegang wird insbesondere die dem Lichte zugekehrte Seite der Bromsilberkörner zersetzt (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 212).

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 157.

4) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 421.

5) Phot. Wochenbl. 1894. S. 399.

6) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 422.

7) Neuhauss, Die Farbenphotographie. 1898. S. 60.

Spectralanalyse, Astrophotographie[1]), Photogrammetrie etc. bedient sich seit Jahren der Gelatineplatte als exactestes Beobachtungshilfsmittel, welches an Exactheit der Ocularbeobachtung nicht nur gleichkommt, sondern dieselbe in vielen Fällen weitaus übertrifft.

Vergl. Bd. II (2. Aufl.) dieses „Handbuchs".

Beobachtungen über die Strichverengungen bei auf Gelatineplatten aufgenommenen Negativen.

Beim andauernden Behandeln einer Bromsilber-Gelatineplatte mit dem Eisenoxalat- oder dem Pyrogallol-Entwickler wächst die Silberreduction nicht nur an den vom Lichte getroffenen Stellen fort, sondern es werden auch die dem metallischen Silber benachbarten Stellen reducirt. (Vergl. Bd. II, S. 90.)

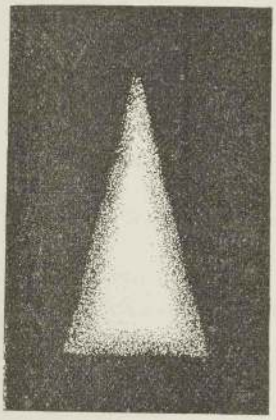


Fig. 3.

Nimmt man ein System von feinen, schwarzen Linien auf weissem Grunde auf, so zeigt sich an den Rändern des entwickelten Bildes stets eine schwache Verschleierung[2]). Dasselbe Phänomen stellt sich ein, wenn man ein glatt geschnittenes Dreieck aus völlig undurchsichtigem Papier auf eine Trockenplatte legt, belichtet und entwickelt. An den Rändern des kräftig dunklen Grundes und des Dreiecks geht eine (unter dem Mikroskope sichtbare) Punktirung von reducirten Silberkörnchen aus, während die Mitte glasklar blieb, wie Fig. 3 zeigt. Dieses Uebergreifen des Bildes ändert sich mit der Belichtung, Entwicklung und Art der photographischen Platten; es ist geringer bei „lichthoffreien Platten" (Sandell-Platten) und noch geringer bei feinkörnigen Diapositivplatten, deren Rückseite mit Aurantiacollodion bekleidet ist, um die Lichthöfe zu beseitigen (H. Krüss[3]).

Es liegen hier sogenannte Irradiationserscheinungen vor, welche in Bd. II (2. Aufl.) dieses „Handbuchs", S. 90 ausführlicher besprochen wurden.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist das Zuwachsen von eng liegenden Strichen durch seitliche Irradiation für die praktische Photo-

1) Vergl. Scheiner, Naturwissenschaftliche Rundschau. 1888. Nr. 26, aus Phot. Wochenbl. 1888. S. 258.

2) Hübl, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 122.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 124.

graphie viel zu unbedeutend, um Besorgnisse über die Brauchbarkeit der Resultate zu veranlassen.

Wird das optische Bild scharfer, enggedrängter, heller Liniensysteme völlig correct und präcise auf die photographische Platte geworfen, wie dies z. B. bei Spectren des Eisens, Stickstoffs etc. mittels guter Concav-Diffractionsgitter der Fall ist, dann erhält man prächtig scharfe Photogramme.

Feinkörnige und transparente (nicht dick gegossene) Bromsilber-Gelatineschichten geben scharfe Striche mit besserer Schärfezeichnung als stark opake, dick gegossene Schichten; deshalb empfahl Burton feinkörnige, wenig reife und dünn gegossene Jodbrom-Gelatineplatten für Reproductionen [1]), was Grebe später weiter ausführte [2]).

Dies drängt die Vermuthung auf, dass das Auftreten seitlicher Irradiation nicht eine absolute Nothwendigkeit beim Arbeiten mit photographischen Platten ist und dass auch intermoleculare elektrochemische Phänomene nur eine kleine, verschwindende Rolle spielen [3]).

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1891. S. 453.

2) Phot. Mitth. 1899. Bd. 36, S. 237.

3) Früher nahm der Verfasser einen viel bedeutenderen Einfluss elektrochemischer Wirkung beim Entwickeln von Trockenplatten an. Auf Grund seiner späteren Arbeiten auf dem Gebiete der Spectrumphotographie hält er die elektrochemischen Einflüsse für ganz unwesentlich.

ELFTES CAPITEL.

UNLÖSLICHWERDEN VON GELATINE-EMULSION DURCH LICHTWIRKUNG. — RELIEFBILDUNG AN ENTWICKELTEN BROMSILBER-GELATINEPLATTEN. — VERWENDUNG ZUM LICHTDRUCK.

Man muss die hierher gehörigen Erscheinungen in zwei Classen theilen; nämlich das Unlöslichwerden der Gelatine-Emulsion durch blosse Lichtwirkung (ohne Entwicklung) und durch Lichtwirkung mit darauffolgender Entwicklung.

I. Unlöslichwerden von Gelatine-Emulsion durch blosse Lichtwirkung (ohne Entwicklung).

Bromsilber-Gelatine-Emulsion, in Form von Gallerte dem Sonnenlichte ausgesetzt, verliert ihre Löslichkeit in Wasser, wird zäh und fault weniger leicht. Auch trockene Emulsion wird nach mehrstündiger Besonnung unlöslich; erwärmt man solche Platten im Wasserbade, fixirt, wäscht und trocknet, so zeigt das Negativ ein deutliches Relief und feines Korn; auch beim blossen Einweichen in Wasser (ohne zu fixiren) erscheint ein Relief (Schumann[1]).

II. Unlöslichwerden durch kurze Belichtung und darauffolgende Entwicklung.

Warnerke machte 1881 die Beobachtung, dass die belichteten und entwickelten Theile der Gelatine-Emulsion in warmem Wasser unlöslich sind[2]), und gründete darauf die Verwendung von Bromsilber-Gelatine an Stelle von Pigmentpapier. Man überzieht ein Blatt Papier gleichmässig mit gewöhnlicher Gelatine-Emulsion, lässt trocknen,

1) Phot. Wochenbl. 1884. S. 347.

2) Phot. News. 1881; Phot. Archiv. 1881. S. 85 u. 119; Phot. Mitth. Bd. 18, S. 65, 98 u. 235.

exponirt und entwickelt wie gewöhnlich mit Pyrogallussäure (nicht mit Eisenoxalat). Das Bild wird entweder fixirt oder besser nicht fixirt und dann getrocknet, indem die Unlöslichkeit der belichteten Stellen durch das Trocknen erhöht wird. Da die Entwicklung nur in den höchsten Lichtern durch die ganze Schicht geht, nicht aber in den Halbschatten, so geht es nicht an, das Blatt in warmes Wasser zu legen, um die löslich gebliebene Gelatine aufzulösen, denn die Halbschatten würden fortgeschwemmt (analog wie beim Pigmentdruck). Das Bild muss also wie ein Pigmentbild übertragen werden.

Nachdem diese Uebertragung (wie beim Pigmentdruck) auf eine wasserdichte Fläche erfolgt ist, kann man das Bild mit warmem Wasser entwickeln. Da aber das Bild bei der einfachen Uebertragung verkehrt erscheint, so lässt es sich nicht verwenden. Besser ist daher die doppelte Uebertragung auf eine collodionirte Glasplatte etc.

Warnerke schreibt: „Ein Stück Papier wird mit Gelatine-Emulsion überzogen und getrocknet. Hauptsache ist, dass die Schicht recht gleichmässig ausfällt, und dass das Papier nach dem Trocknen flach bleibt. Das Papier wird in der Camera exponirt; die Empfindlichkeit der Emulsion ist genau dieselbe, als ob sie sich auf einer Glasplatte befände. Nach der Exposition wird das Papiernegativ, genau wie eine Glasplatte, mit Pyrogallus alkalisch entwickelt, mit Alaun gegerbt, gewaschen, fixirt oder auch nicht fixirt und getrocknet. Dies Trocknen ist nöthig, um die Gelatine vollständig unlöslich zu machen; sie wird dies zwar schon im feuchten Zustande, aber nicht so vollständig; auch das Gerben mit Alaun wird dadurch wirkungsvoller. Wir haben nun ein Papier mit einer Gelatineschicht vor uns, deren Oberfläche, wie bei einem exponirten Pigmentblatt, an den vom Lichte getroffenen Stellen unlöslich geworden ist, und zwar dringt diese Unlöslichkeit je nach der Stärke der Lichtwirkung mehr oder weniger in die Schicht ein; sie darf aber nie die ganze Schicht durchdringen, so dass also zwischen Papier und coagulirter Gelatine immer noch eine Schicht löslicher Gelatine bleibt, was sehr wichtig ist, da wir das Negativ wie ein Pigmentbild vom Papiere auf Glas zu übertragen haben. Dieses Uebertragen geschieht genau wie bei einem Pigmentbilde. Ist das Bild nicht fixirt, so sehen wir die in warmem Wasser aufgelöste, unveränderte Emulsion als eine milchige Flüssigkeit vom Glase herunterfliessen. Fixirt man die eine Hälfte des Bildes und lässt die andere Hälfte unfixirt, so wird man bemerken, dass die unfixirte Hälfte weit intensiver ist; man wird also in vielen Fällen vorziehen, das Negativ nicht zu fixiren; ein schädlicher Einfluss des Lichtes auf solche Platten scheint nicht stattzufinden.

„Natürlich könnte man das Bild auch auf jeden beliebigen anderen Körper übertragen, doch wo man Negative herstellen will, wird man in der Regel Glas wählen. Man braucht letzteres gar nicht zu präpariren, kann es aber auch mit Collodion-, Dammar- oder anderem Lacke oder Wachs überziehen, wie beim Pigmentprocesse[1]). Man legt das Papier mit der Bildseite unter Wasser auf eine Glasplatte und quetscht es an. Ist das Glas präparirt, so legt man das Ganze noch ein paar Minuten in warmes Wasser; ist es nicht präparirt, so muss man damit warten, bis das Papier vollständig

1) Siehe Handbuch des Pigmentverfahrens von Vogel und Sawyer, Berlin bei Oppenheim.

trocken ist. Nachdem es so eine kurze Zeit in warmem Wasser gelegen hat, zieht man das Papier ab; die unlöslichen Theile der Emulsion, welche eben das Negativ bilden, bleiben auf dem Glase, alles Lösliche wäscht sich fort. Nun wäscht man mit kaltem Wasser, und das Negativ ist fertig.

„Natürlich ist so ein Negativ verkehrt. Will man ein richtiges haben, so kann man dies auf verschiedene Weise erreichen, z. B. durch doppelte Uebertragung. Man überträgt in diesem Falle nicht direct auf Glas, sondern zuerst auf Uebertragungspapier, wozu sich das von der Autotype-Company unter dem Namen „Flexible Support" (Entwicklungspapier) gelieferte vortrefflich eignet. Man kann es sich auch selbst herstellen, indem man Papier wasserdicht macht und fettet. Von dort überträgt man dann auf Glas.

„Ebenso kann man das Glas mit Talg einreiben, mit Collodion übergiessen, dann das Negativ von dem Originalpapiere in oben beschriebener Weise darauf bringen und in bekannter Weise wieder davon abziehen, indem man ein Blatt Gelatine daraufquetscht oder mittels eines Uebergusses von Collodion oder Gelatine. Die so erhaltene Haut kann man dann auf ein anderes Glas übertragen oder so als Haut aufbewahren und verwenden. Ich ziehe in der Regel letzteres vor.

„Das fertige Negativ bildet ein Gelatine-Relief, gerade wie ein Kohlenegativ; man kann hier also dieselbe Verstärkung anwenden wie dort, nämlich eine Färbung, zu welchem Zwecke sich das übermangansaure Kali als sehr tauglich gezeigt hat. Auf diese Weise kann man auch derartig hergestellten Diapositiven, etwa Laterna magica-Bildern, jede beliebige Farbe geben, und wenn er nicht sehr intensiv ist, so bemerkt man den Silberniederschlag als solchen kaum, und das Diapositiv scheint dann rein aus der Farbe zu bestehen.

„Man kann die Färbung auch in der Weise bewirken, dass man die Emulsion von vornherein mit einer beliebigen Farbe vermischt, welche natürlich so gewählt werden muss, dass ihre chemischen Eigenschaften nicht stören. An den nicht vom Lichte afficirten Stellen wäscht sie sich dann mit der Gelatine fort und bleibt nur da, wo Zeichnung ist. Man kann auch ein so gefärbtes Diapositiv auf Papier oder einen anderen Stoff übertragen und erhält so ein positives Bild.

„Nun noch einige nicht unwichtige Anwendungen meines Verfahrens:

„Mein Bild, gleichgültig ob Positiv oder Negativ, bildet ein Relief und sogar ein ziemlich starkes, besonders wenn man auf diese Eigenschaft hinarbeitet. Die Emulsion muss zu diesem Zwecke auf dem Papiere eine recht starke Schicht bilden, aber nicht zu undurchsichtig sein, damit das Licht tiefer eindringt. Dieses Relief ist sehr gut für Woodbury- sowie auch für verschiedene andere photomechanische Druckverfahren zu verwenden; dass es verkehrt herum steht, ist für die meisten derartigen Verfahren gerade erwünscht. Vor einem Chromgelatine-Relief hat es den Vortheil, dass es schnell, selbst bei künstlichem Lichte, hergestellt werden kann. Wo Korn erforderlich ist, bringt man dasselbe hervor, indem man die Emulsion mit geeigneten Stoffen vermischt.

„Ebenso eignet sich mein Verfahren sehr gut für eingebrannte Photographien. Man vermischt die Emulsion mit Schmelzfarben und hält den Guss möglichst dünn, denn während es beim Vorigen darauf ankam, recht viel Gelatine im Bilde zu haben, kommt es hier darauf an, recht wenig zu haben. Das Bild wird nun auf Porzellan oder Glas übertragen und mit demselben in den Brennofen gebracht. Sobald nun das Bild zuviel Gelatine enthält, hebt sich dieselbe im Schmelzofen in Blasen von der Unterlage ab, und das Einbrennen ist unmöglich. Mein Verfahren ist daher insofern

hier zu empfehlen, weil die so hergestellten Bilder, wenn man das oben Gesagte berücksichtigt, die denkbar wenigste Quantität Gelatine enthalten.

„Da die auf diese Weise coagulirte Gelatine fettige Druckfarbe ebenso gut annimmt, wie coagulirte Chromgelatine, so liegt die Anwendung dieses Verfahrens für Photolithographie etc. ziemlich nahe.“

Vidal glückte Warnerke's Methode nicht, als er die Bromsilber-Gelatineplatten von der Glasseite aus exponirte und nach dem Entwickeln mit warmem Wasser behandelte[1]).

Warnerke erklärt diesen Misserfolg daraus, dass die Pyrogallussäure in diesem Falle sehr lange auf die Schicht wirkte und zuerst auf die am wenigsten afficirten Stellen[2]). Manchmal gelingt die Auflösung mit warmem Wasser überhaupt nicht. Warnerke setzt dann Essigsäure zu. Es taugt auch nicht jede Gelatine.

In einer späteren Abhandlung beschreibt Warnerke weitere Versuche über „Photogravure mittels Silbersalzen“ (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 587).

III. Reliefbildung beim Entwickeln von Bromsilber-Gelatine.

Fixirte Gelatine-Negative zeigen (sowohl nach dem Entwickeln mit Eisenoxalat, aber insbesondere mit Pyro) ein deutliches Relief, welches unter Umständen das Bild sehr scharf und modellirt wiedergibt; man kann dasselbe mit Gyps etc. abgiessen. Besonders deutlich wird das Relief, wenn man mit Pyro und reichlichem Zusatze von Alkali (z. B. Pottasche) entwickelt; ferner, wenn man eine fixirte Matrize mit Kaliumchromat und Salzsäure in Chlorsilber überführt und dann mit Hydrochinon und Aetznatron (oder Pottasche) oder Gallussäure und Aetzkali oder dergl., reducirt. Vielleicht lässt sich hierauf eine Methode der Heliogravure gründen, ähnlich wie es Scamoni mit Collodionnegativen versucht hat (Eder[3]).

Verschiedene Entwickler erzeugen bei Bromsilber-Gelatine verschieden starke Reliefs: Pyrogallol-, Eikonogen- sowie Hydrochinon-Entwickler verleihen den Negativen ein starkes Relief, Metol und Amidol ein geringes, Glycin und Rodinal bringen gar kein Relief hervor. Jene Oxydationsproducte der Entwickler, welche Gelatine stark gerben, erzeugen starke Reliefs; Mittel, welche die Oxydation hintanhalten (wie Sulfit), wirken der Reliefbildung entgegen[4]).

R. Ed. Liesegang entwickelt Diapositive auf Bromsilber-Gelatine mit 0,5 g Pyrogallol, 10 g Soda und 200 ccm Wasser. Sie zeigten nach dem Fixiren und Waschen

1) Phot. Mitth. Bd. 18, S. 98.

2) Phot. Mitth. Bd. 18, S. 235.

3) Die Beobachtung der Reliefbildung wurde zuerst mitgetheilt in der englischen Ausgabe der 1. Auflage von Eder's Buch über Bromsilber-Gelatine.

4) Haddon und Grundy (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 40). — Liesegang (Phot. Archiv. 1892. S. 295).

ein starkes Relief (die geschwärzten, silberhaltigen Stellen sind vertieft). Sie werden für Lichtdruck tauglich, wenn man sie mit einer Lösung von salpetersaurem Kalk (1 : 2) bestreicht, denn dieser bildet mit der Gelatine eine starke Körnung. Fette Druckfarbe wird dann nur von den Bildstellen angenommen, und man kann Lichtdrucke herstellen (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 586).

Fertig entwickelte und fixirte Bromsilber-Gelatinebilder (auch Copien auf Aristopapier, d. i. Chlorocitratpapier, verhalten sich ähnlich) bleichen in gesättigter Ammoniumpersulfatlösung aus; in lauwarmem Wasser lösen sich die belichteten (also silberhaltigen) Stellen mitsammt der Gelatine, und es entsteht ein Relief, in welchem die unbelichteten Stellen am höchsten sind (R. E. Liesegang, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 538). Das Verfahren ist unsicher.

Ein analoger Process, welcher aber sicherer verläuft, besteht in der Anwendung von schwach angesäuertem Wasserstoffsuperoxyd. Diese Reliefbilder zeigen auch nach dem Trocknen ein wohl ausgeprägtes Relief (Andresen, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 538).

IV. Die Verwendung von Bromsilber-Gelatine zu Druckplatten für Lichtdruck durch Combination mit Bichromat.

Ueber die Verwendung von Gelatine-Emulsionsnegativen zum Drucke in der Lichtdruckpresse machte Hauptmann Pizzighelli Angaben. Das entwickelte und nicht fixirte Gelatine-Negativ wird in Kaliumbichromatlösung (1 : 30) gebadet, freiwillig trocknen gelassen und dann im Copirrahmen von rückwärts belichtet, bis auf einem darunter gelegten gesilberten Albuminpapier ein schwacher Abdruck bemerklich wird. Dann wird gewaschen, fixirt und das metallische Silber durch Salzsäure und chromsaures Kali in Chlorsilber übergeführt und neuerdings fixirt. Es liegt nun eine fertige Lichtdruckplatte vor, welche gar kein Silber enthält, sondern nur reine durchsichtige Gelatine, auf welcher die Zeichnung, wie bei einer Lichtdruckplatte, nur durch deren Korn sichtbar wird. Die Platte kann nun nach dem Waschen und Trocknen wie eine gewöhnliche Lichtdruckplatte zum Drucke mit fetter Schwärze verwendet werden.

Dieses Verfahren eignet sich für Strichzeichnungen und speciell zu dem Zwecke, um von Negativen nach sehr feinen Zeichnungen Umdrucke für den lithographischen Stein zu erzeugen.

ZWÖLFTES CAPITEL.

DIE SOLARISATION, DEREN URSACHEN UND VERWERTHUNG. — LICHTHÖFE.

I. Solarisation.

Wird eine Bromsilber-Gelatineplatte stufenweise mehr und mehr belichtet, so nimmt sie in immer höherem Grade die Eigenschaft an, sich im Entwickler zu schwärzen (s. S. 100). Bei weiter fortgesetzter Belichtung kommt die Bromsilberplatte in ein Stadium, wo die Schwärzung im Entwickler nicht mehr zunimmt (s. S. 100). Bei noch längerer Belichtung verliert die photographische Platte allmählich ihre Entwicklungsfähigkeit, indem sie beim Entwickeln einen geringeren Schwärzungsgrad erreicht, als andere weniger belichtete Bromsilberplatten. Diese Erscheinung nennt man Solarisation[1]). Sie äussert sich bei Aufnahmen in der Camera bei sehr starkem Lichte und langer Expositionszeit, wonach die hellsten Stellen sich im Entwickler weniger schwärzen, als die dunklen; somit entwickelt sich ein directes (mehr oder weniger vollständiges) Positiv, anstatt eines Negativs.

Man kann die Solarisationserscheinung sehr leicht demonstriren, wenn man mittels eines gewöhnlichen photographischen Apparates und mässig abgeblendeten Objectives auf einer Bromsilber-Gelatineplatte direct das Sonnenbildchen mit mehreren Secunden Expositionszeit photographirt und wie gewöhnlich entwickelt. Das Sonnenbildchen erscheint im Negativ viel durchsichtiger als der Himmel und der die Sonne umgebende Lichthof[2]); es entsteht somit ein Positiv. Im Copirrahmen bei Contactcopien auf Bromsilber-Gelatine kann man auch bei Tages- oder

1) Siehe Bd. I, Abth. I (2. Aufl.), S. 178, 261 u. 309 und Bd. II (2. Aufl.), S. 78 dieses Werkes. — Ausser den dort angeführten Quellen wäre noch zu erwähnen, dass der Janssen'sche zweite Zustand der Solarisation (siehe a. a. O.) auch von Brebner (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 489) sowie von Krone (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 83) bestätigt wurde.

2) Ueber Lichthofbildung oder Irradiation siehe Bd. II (2. Aufl.), S. 90.

bei Lampenlicht bei reichlicher Belichtung ohne Schwierigkeit solarisirte Copien erhalten.

Bei Interieuraufnahmen gegen das Licht zeigen die Fenster häufig Solarisationserscheinungen, indem die Fenster im Entwickler weniger Deckung annehmen als die benachbarten Stellen (abgesehen vom Lichthofe, welcher häufig gleichfalls mehr Schwärzung annimmt). Entwickelt man solche Platten mit starken Entwicklern, so wird die Solarisation meistens deutlich. Ruft man aber ganz kurz hervor, spült den Entwickler gut ab, lässt das Wasser gut abtropfen, bepinselt die grell beleuchteten Partien mit Bromkaliumlösung (1 : 10), lässt etwas antrocknen und entwickelt dann zu Ende, so kann man die Solarisation, ebenso wie die Lichthöfe, zurückdämmen.

Hat eine Emulsionsplatte zuvor schwaches, zerstreutes Licht bekommen, so genügt eine viel kürzere Belichtung, um sie zu solarisiren, als wenn sie ganz intact war. Unter Umständen zeigt eine vorbelichtete Platte schon nach einer 10 Secunden langen Belichtung bei Lampenlicht deutliche Solarisationserscheinungen.

Ebenso tritt das Solarisationsphänomen auf, wenn man die normal belichtete Platte im Laufe der Entwicklung wirksamem Lichte aussetzt.

Bromsilber-Gelatineplatten, welche mit Cyanin gefärbt (sensibilisirt, für Orange siehe unten) sind, zeigen starke Solarisationserscheinungen, wenn man die Platte während der Entwicklung, bevor das Bild ganz heraus ist, einige Minuten kräftigem rothen oder gelben Lichte aussetzt. Die Eigenthümlichkeit der Bildumkehrung wird noch weiter gefördert, wenn man der Emulsion kurz vor dem Giessen auf 100 ccm acht Tropfen Jodkaliumlösung (1 : 10) zusetzt (Schumann[1]).

Waterhouse fand, dass Bromsilber-Gelatineplatten, welche mit blauen Farbstoffen gefärbt waren, im Allgemeinen weniger zur Solarisation neigen, als gelb gefärbte oder ungefärbte (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 489). [Dies dürfte jedoch nicht allgemein gültig sein, sondern in erster Linie davon abhängen, ob die Farbstoffe als Sensibilisatoren oder als Lichtschirme wirken, und wie concentrirt sie sind. E.]

Man erklärt die Solarisationsvorgänge als Oxydationserscheinung[2]), indem man annimmt, dass bei kurzer Lichtwirkung aus dem normalen Bromsilber AgBr sich Subbromid Ag_mBr_n (wo n kleiner als m ist) bildet, welches gesteigerte Reductionsfähigkeit im Entwickler besitzt. Bei weiterer Belichtung, namentlich bei Gegenwart oxydirender Substanzen, nimmt das Subbromid Sauerstoff auf und bildet ein Oxybromid von der schematischen Formel $Ag_mBr_nO_x$, welches das Silbermolecul wieder sättigt und es schwerer reducirbar macht, so dass das übermässig belichtete Bromsilber sich im chemischen Entwickler

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 391.

2) In diesem Handbuche Bd. I, Abth. I (2. Aufl.), S. 266, Zeile 20 von unten steht durch Druckfehler „wird nicht herbeigeführt“ statt „wird meist herbeigeführt“.

weniger schwärzt, als das mässig belichtete. Diese Theorie wurde von Abney begründet[1]) und von H. Luggin[2]) weiter ausgeführt.

Nach R. E. Liesegang zeigen solarisirte Trockenplatten an den überbelichteten Stellen einen weisslichen Schleier von der Glasseite, was er darauf zurückzuführen sucht, dass die Stellen stärkster Lichtwirkung schwerer durchdringlich für Fixirbäder werden. Er meint, dass aus demselben Grunde der Entwickler weniger eindringen könne und diese Partien dünner bleiben (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 384).

Wie bereits auf S. 101 erwähnt wurde, nimmt man an, dass das Bromsilberkorn in einer gereiften Emulsion aus einem Complex von zahlreichen Bromsilbermolecülen besteht und dass die Lichtwirkung zunächst an der Oberfläche stattfindet. Bei der Solarisation wird also auch die Bildung des „solarisirten" Bromsilbers zunächst an der Oberfläche erfolgen und nur langsam ins Innere des Kornes dringen. Die genaue Untersuchung eines solarisirten, entwickelten und fixirten Bromsilberdiapositives lehrt, dass die transparenten Stellen nicht glasblank sind, sondern stark durchsichtig, aber immerhin noch mit reducirten Silberpartikelchen dicht bedeckt sind.

Abney's mikroskopische Messungen zeigten, dass der Durchmesser der solarisirten Partikelchen kleiner, als jener der normal entwickelten Silberkörnchen ist[3]). Ferner findet man an der Oberfläche der Plattenschicht mehr feine Partikelchen als an den unteren Bildstellen. Dies spricht dafür, dass zunächst die Flächen des Bromsilbers, welche am stärksten dem Lichteinfluss ausgesetzt waren (zufolge des Oxydations-Processes), der Solarisation ausgesetzt sind.

Bei kurzen Expositionen kommen keine Solarisationen vor. Je unempfindlicher im Allgemeinen eine Platte ist, um so länger kann man belichten, bevor die Solarisation eintritt. Man muss ungefähr mehrere tausend Mal[4]) (durchschnittlich 10000mal) länger exponiren, als zur Erzeugung eines Negativs nöthig ist, um eine mehr oder weniger vollständige Solarisation zu erzielen. Jedoch ist diese Ziffer nicht für alle Plattensorten constant.

Gelatineplatten solarisiren im Allgemeinen viel rascher als Collodion-Trockenplatten mit Präservativen, wobei wahrscheinlich die viel grössere Empfindlichkeit der Gelatineplatten für Licht eine Hauptursache ist. Jodbromsilber-Gelatine solarisirt etwas weniger leicht als reine Bromsilber-Gelatine.

1) Siehe dieses Handbuch Bd. I und Bd. II a. a. O.
2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 156.
3) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 393.
4) Nach Kogelmann 18000mal (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 379).

Die Entwicklung ist nicht ohne Einfluss auf die Solarisationserscheinung. Je stärker der Entwickler ist und je länger man entwickelt, um so leichter solarisirt die Platte. In manchen Fällen hängt es demzufolge nur vom Entwickler ab, ob die Platte solarisirt oder nicht.

In sehr verdünnten Entwicklern (Stand-Entwicklern) kommen Solarisationserscheinungen in der Regel mässiger als bei Anwendung von Rapid-Entwicklern vor.

Stark bromkaliumhaltiger Oxalat-Entwickler lässt die Solarisationserscheinungen weniger gut aufkommen, als solcher ohne diesen Verzögerer. Zusatz von Fixirnatron zum Eisenoxalat dagegen begünstigt das Entwicklungsphänomen bei überexponirten Bromsilber-Gelatineplatten; die solarisirten, stark transparenten Stellen solcher Matrizen zeigen eine andere Färbung (röthlich) als die nicht solarisirten (schwärzlich) [Eder].

Metol mit viel Ammoniak, sowie Amidol mit Ammoniak gibt leicht solarisationsähnliche Umkehrung beim Entwickeln von Bromsilber-Gelatine (Kogelmann[1]). Metol-Entwickler in verdünnter Lösung mit viel Alkali und Zusatz von Thiocarbamid (Waterhouse[2]), Eikonogen-Entwickler mit Thiocarbamid, Allylthiocarbamid oder besonders Phenylthiocarbamid wirkt in demselben Sinne, so dass Waterhouse sogar darauf eine Methode der Herstellung directer Diapositive in der Camera gründete (s. Bd. II, 2. Aufl., S. 74).

Wird eine überexponirte Bromsilber-Gelatineplatte, welche bei gewöhnlicher Entwicklung starke Solarisationserscheinungen zeigen würde, mit einer Mischung von 100 ccm Wasser, 3 ccm Fixirnatronlösung (1 : 20) und 3 ccm verdünnter Schwefelsäure (3 : 100) behandelt, nach 15 Minuten gewaschen und entwickelt, so soll die Entwicklung normal verlaufen oder das solarisirte in normal entwicklungsfähiges Bromsilber übergeführt werden (Kogelmann, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 419). Das Verfahren ist sehr unsicher.

Solarisationserscheinungen treten auch bei physikalischer Entwicklung des Bromsilberbildes auf, ja auch beim Entwickeln nach dem Fixiren (s. S. 94), wie Sterry[3]) nachgewiesen hat.

Die Solarisationserscheinungen sind vom Photographen sehr gefürchtet, weil durch sie bei hellem Lichte gar manche Platte zu Grunde gerichtet wird. Man sucht sie so viel als möglich zu vermeiden. Erst in neuerer Zeit versuchte man, die Solarisation der Praxis nutzbar zu machen.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 379.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 405.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 289.

Haack sprach in der Plenarversammlung der Wiener photographischen Gesellschaft vom 12. Mai 1880 die Ansicht aus[1]), dass diese Methode in dieser Form unvollkommen sei, aber vielleicht zur Vervielfältigung von Negativen brauchbar gemacht werden könne.

Belichtet man eine Gelatine-Emulsionsplatte unter einem Negativ mit dem zerstreuten Tageslichte, so steigt die Intensität nur in den ersten 1 bis 2 Secunden. Nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Minuten entsteht beim Entwickeln ein Positiv, an den hellsten Stellen aber wird die Copie durch Solarisation negativ. Bei längerer Belichtung wird die Umwandlung in ein Positiv vollkommener. Nach 3 bis 5 Minuten langer Belichtung am zerstreuten Tageslichte ist die Umkehrung am vollkommensten; später wird das Bild unklar und verschwindet (Bennett, Haack), was sich aus Janssen's Beobachtungen über Solarisation und neutrale Zustände (s. Bd. I und Bd. II dieses Werkes) erklärt.

Durch Copiren von Negativen im Copirrahmen kann man bei starker Ueberbelichtung (3 bis 10 Minuten Tageslicht) Duplicatnegative erhalten, wenn man die Rückseite der Glasplatte mit Aurantia-Collodion überzieht, um sie lichthoffrei zu machen; als Entwickler kann Metol-Pottasche dienen (Brown[2]). Diese Methode liefert aber selten ganz tadellose Duplicatnegative, weil einzelne Partien sich der Umkehrung entziehen (wo das Licht schwächer wirkte).

Bolas beobachtete, dass die Herstellung von directen Positiven viel besser gelingt, wenn man die Bromsilber-Gelatineplatte mit einer oxydirenden Substanz, z. B. Kaliumbichromat, imprägnirt[3]), trocknet und belichtet.

Unter dem Einflusse des Entwicklers kehrt sich das Bild um; es entsteht ein gut ausgearbeitetes und genügend kräftiges Duplicatnegativ, welches fixirt wird. Zu kurze Belichtung gibt bei diesem Verfahren flaue, rasch sich entwickelnde Bilder, zu lange Belichtung gibt harte und langsam hervorkommende Bilder.

Nach den Versuchen von Pizzighelli und dem Verfasser[4]) stellt es sich heraus, dass hierbei die Solarisation eine ganz untergeordnete Rolle spielt und dass die Hauptursache dem partiellen Unlöslichwerden der Chromat-Gelatine zuzuschreiben ist. Es entsteht auf der mit Kaliumbichromat imprägnirten Gelatine-Emulsionsplatte ein modulirtes, mehr oder weniger unlösliches Leimbild; beim Behandeln mit dem Entwickler dringt dieser nur an den unbelichteten Stellen ein und kommt deshalb auf den verschiedenen Bildstellen in ungleicher Weise zur Wirkung. Man bemerkt in der That, dass ein nach Bolas' Methode entwickeltes Negativ ein mehr oder weniger stark gequollenes Relief zeigt und dass der Entwickler an gewissen Stellen ganz abgestossen wird.

Ganz dieselbe Methode publicirte sammt den eben gegebenen Erklärungen Biny fast ein Jahr später, ohne seiner Vorgänger Erwähnung zu thun.

Ueber die Verwendung dieser Methode zur Herstellung verkehrter Duplicatnegative siehe unten.

II. Lichthöfe.

Auf lange belichteten Platten zeigen sich hell beleuchtete Gegenstände durch einen nebeligen Lichtsaum (Lichthof) vergrössert. Negative, welche Lichthöfe zeigen, kommen namentlich bei Interieur- und Land-

1) Phot. Corresp. 1880. S. 101.
2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 391.
3) Phot. News 1880. Bd. 24, S. 304.
4) Phot. Corresp. Februar 1881. S. 45.

schaftsaufnahmen gegen das Licht vor. Diese Phänomene, ihre Ursachen und die Mittel sie zu beseitigen wurden bereits im II. Bande (2. Aufl.), S. 90 dieses „Handbuchs" besprochen. Die Lichthöfe sind häufig Begleiter der Solarisationserscheinungen, weil sie eben beide Folgen von zu starker Lichtwirkung sind; im Uebrigen haben sie in ihrem Wesen nichts miteinander gemein.

Die Lichthöfe sind Irradiationserscheinungen, welche insbesondere durch Reflexion des auf die Platte fallenden Lichtes von der Plattenrückwand entstehen. Sie können durch Hinterkleiden der Platten mit schwarzen oder rothen Schichten, oder durch Anwendung von speciell präparirten „lichthoffreien Platten" (welche mehrere Schichten besitzen, vergl. Bd. II, S. 99 und weiter unten) etc. beseitigt werden.

DREIZEHNTES CAPITEL.

ZUSATZ VON JOD- UND CHLORSILBER ZUR BROMSILBER-GELATINE.

Man muss sich immer gegenwärtig halten, dass Jodsilber durch Entwickler schwerer als Bromsilber reducirt wird, Chlorsilber dagegen leichter. Bromsilber steht also bezüglich seiner Reducirbarkeit in der Mitte zwischen beiden. Chlorsilber für sich allein gibt mit den für Bromsilber gebräuchlichen Entwicklern starke Schleier; Jodsilber dagegen äusserst schwache und dünne Bilder.

Jodsilberzusatz zu Bromsilber-Gelatine wurde zuerst von Penny (1877) empfohlen[1]) und von Abney (1880) genauer studirt[2]).

Die Vorzüge des Jodsilbers in der Bromsilber-Gelatine sind: Es hält die Emulsion klar, verträgt ein längeres Kochen der Emulsion ohne Schleier zu geben etc. (s. S. 30 u. 88).

Jodsilber wirkt jedoch in der Bromsilber-Emulsion sowohl bei der Spectrumphotographie als in der photographischen Praxis ganz verschieden, je nach Art und Weise, wie es derselben einverleibt wird, welche wichtige Thatsache zuerst V. Schumann[3]) erkannte und Eder bestätigte[4]).

I. Mischungen von fertiger Jodsilber- und Bromsilber-Gelatine.

Stellt man Jodsilber- und Bromsilber-Gelatine-Emulsion separat dar und mischt beide nach dem Waschen, so ist diese Jodbrom-Emulsion im Allgemeinen und Speciellen gegen das rothe und gelbe Licht weniger

---

1) Yearbook of Phot. for 1878; s. Phot. News. 1883. S. 61. (Prioritätsstreit Penny's mit Abney.)

2) Phot. News. 1880. S. 174 u. 196; Abney, Photography with Emulsions. 1882. S. 21.

3) Phot. Wochenbl. 1882, 1883 u. 1884.

4) Phot. Corresp. 1884. S. 95.

empfindlich, was Abney[1]) und H. W. Vogel[2]) als sehr wichtig hervorhoben, weil man helleres Licht beim Entwickeln verwenden kann; es verträgt eine längere Exposition, ohne zu solarisiren, als reines Bromsilber[3]).

Bei der Untersuchung im Spectralapparat erkennt man die Anwesenheit des Jodsilbers neben dem Bromsilber durch die Anwesenheit von zwei Maximalwirkungen (s. Cap. XV).

Manche fanden eine Jodbrom-Emulsion weniger empfindlich als eine reine Brom-Emulsion, z. B. H. W. Vogel, unter Umständen Burton[4]), Barker[5]), Reid[6]), sobald der Jodsilbergehalt $^1/_{50}$ vom Bromsilber überstieg; nach Elsden[7]) macht der Jodsilberzusatz die Negative dünner, hält die Schatten zurück und macht sie glasig und die Farbe der Negative mehr bräunlich.

Arbeitet die reine Bromsilber-Emulsion nicht ganz klar, so thut es häufig die Jodbromsilber-Emulsion, selbe gestattet dann längere Entwicklung und erscheint in diesem Falle sogar empfindlicher. Die Vermehrung der Dünnheit der Matrizen gereicht je nach der Natur der ursprünglichen Emulsion bald zum Vortheil, bald zum Nachtheil.

Platten, welche reich an Jodsilber sind, fixiren nicht nur langsamer als reine Bromplatten, sondern behalten auch häufig in einem mehrmals gebrauchten Fixirer einen schwachen milchigen Schleier, der in alten Bädern erst nach mehrstündigem Baden, in einem frischen Bade aber sehr schnell verschwindet[8]).

Digerirt man solche gemischte Emulsionen in der Wärme, so steigt deren Empfindlichkeit und die Eigenschaften nähern sich allmählich denen der sub II beschriebenen, was zuerst Schumann fand.

Emulsionen, welche man durch Mischen von gewaschenem Jodsilber mit Bromsilber-Gelatine herstellt, werden gegenwärtig selten praktisch verwendet.

II. Jodbrom-Emulsionen, welche durch Zusatz von Silbernitrat zu gemischtem Jod- und Bromkalium dargestellt werden.

Löst man Jod- und Bromkalium (oder die Ammoniumsalze) mit Gelatine etc. in Wasser und fügt zu diesem Gemische das Silbernitrat, so erfolgt die Bildung von Jodbromsilber auf einmal; es scheint sich

1) Phot. News. 1880. S. 196; 1881. S. 8 u. 20.
2) Phot. Notizen. 1881.
3) Abney, Brit. Journ. of Phot. 1881. S. 528.
4) Phot. News. 1882. S. 71.
5) Phot. Mitth. Bd. 17, S. 90.
6) Phot. News. 1882. S. 71.
7) Phot. News. 1883. S. 358 u. 534.
8) Schumann (Phot. Wochenbl. 1884. S. 319). Der Verfasser kann diese Angabe bestätigen.

eine Art Doppelverbindung zu bilden, wenigstens ist das Verhalten solchen Jodbromsilbers ein anderes als das von getrennt dargestelltem und dann erst gemischtem Jodsilber und Bromsilber (vergl. Cap. XV).

Es wird auch empfohlen, das Jodsalz in der starken Silbernitratlösung aufzulösen und dann, womöglich mit Zusatz von Gelatine, zur Gelatine-Bromsalzlösung zuzufügen; man soll so hohe Empfindlichkeit erhalten (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1891. S. 452 u. 454).

Eine genügend lange digerirte Jodbrom-Emulsion ist sowohl gegen Lampen- als Tageslicht empfindlicher als eine reine Brom-Emulsion[1]).

Gegenwärtig werden viele gute Emulsionen des Handels aus Bromjodsilber hergestellt, wobei die Fabrikanten 1 bis 5 Proc. Jodsilber vom Gehalte des Bromsilbers anwenden und auch Eder empfahl diesen Zusatz für Siede-Emulsionen schon in der früheren Auflage dieses Werkes.

Jedoch haben sich angesehene Fabriken für die Erzeugung reiner Bromsilber-Emulsion entschieden, welche sie vorzogen, weil man damit schön durchgearbeitete Portraits herstellen kann, die sich rasch entwickeln und schnell fixiren. Die Frage, ob reine Brom- oder Jodbrom-Emulsion besser für Portraits taugt, ist heute noch nicht definitiv entschieden. In Deutschland, Oesterreich und Frankreich werden mehr die reinen Brom-Emulsionen fabricirt, in England vielleicht mehr Jodbrom-Emulsionen, allerdings mit geringem Jodsilbergehalt, welcher trotzdem die Platten stark dottergelb macht. Emulsionen mit 10 Proc. Jodsilber finden sich nicht im Handel, weil sie in der Regel dünne Matrizen, welche sich schwer hervorrufen lassen, geben.

Für Landschaften sind Jodbrom-Emulsionen (mit 3 bis 4 Proc. Jodsilber) entschieden besser als reine Brom-Emulsionen, weil die Lichthöfe in ersterem Falle leichter zu vermeiden sind und scharf begrenzte, dünne Aeste sich vom Himmel besser abtrennen.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass eine Emulsion mit geringem Jodgehalt einen grösseren Spielraum der Exposition erlaubt. Bei grossem Jodgehalt kann die Empfindlichkeit durch andauernde Digestion der Emulsion stark erhöht werden, die Bilder aber werden in den Lichtern monoton und weisen Mangel an Kraft und Brillanz auf.

Da der Jodgehalt schleierwidrig wirkt, kann man solche Jodbrom-Emulsion länger digeriren, ohne Schleier befürchten zu müssen.

Der praktisch zulässige Jodgehalt in der Bromsilber-Emulsion schwankt von 1 bis 6 Proc., d. h. auf je 100 Theile Bromsilber können 1 bis 6 Theile Jodsilber enthalten sein.

Dies gilt sowohl für Silberoxydammoniak-Emulsion, als auch für Koch-Emulsion.

In der Silberoxydammoniak-Emulsion ist für gewöhnliche Portrait-Emulsion kein Jodzusatz oder höchstens ein Zusatz von 1 bis 2 Proc. Jodsilber[2]) zu empfehlen, wodurch die Platten klar gehalten werden. Ueber 5 Proc. ist selten ein Nutzen zu

1) Zuerst von Schumann im Phot. Archiv. 1882. S. 121 veröffentlicht.

2) Scolik empfahl zuerst 2 bis 3 Proc. Jodsilber zum Verhindern von Schleier für Portrait-Emulsion mit Silberoxydammoniak (Phot. Corresp. 1888. S. 265).

beobachten, weil schon die Brillanz und Plastik der Platten leidet. 10 Proc. Jodsilber fand der Verfasser schon als zu hoch, weil die Bilder sehr dünn werden, sich mit Oxalat gar nicht und mit Pyro nur schwer kräftig entwickeln lassen. Da so jodreiche Emulsionen aber selbst bei 50 bis 60 Grad C. digerirt werden können, so erhält man dann grosse Empfindlichkeit und Scolik[1]) sowie Burton[2]) stellten auf diesem Wege Rapid-Emulsionen her.

In dem sauren Kochprocesse ist ein kleiner Jodgehalt günstig, obschon auch hier Manche die reine Brom-Emulsion beibehalten. Der Verfasser empfiehlt 3 bis 5 Proc. Jodsilber.

Jodsilber in der „Koch-Emulsion“ bewirkt in geringer Menge ($^1/_{25}$ bis $^1/_{50}$) eine Steigerung der Spitzlichter und zartere Abstufung der Negative, befördert die Klarheit, verzögert die Entwicklung und gibt bei genügend langer Entwicklung dieselben oder mehr Details in den Schatten; in grösserer Menge (bei $^1/_{12}$) tritt ein bedeutender Verlust an Kraft ein, was mehr beim Oxalat-Entwickler, weniger beim Pyrogallus-Entwickler bemerklich ist. Der Pyro-Entwickler lässt sich einer jodreichen Emulsion besser als der Oxalat-Entwickler anpassen.

Beim kalten ammoniakalischen Emulsificationsprocesse nach Henderson ist ein grösserer Jodgehalt als 1 bis 2 Proc. schädlich.

Obschon Jodbromsilber-Gelatine im Spectralapparate eine bedeutend grössere Empfindlichkeit für Gelb und Grün aufweist als reines Bromsilber, so ist dennoch die Empfindlichkeit bei der Photographie von Pigmenten mit der Camera bei beiden gleich, desgleichen gegen gelbe Gläser im Entwicklungsraum[3]).

III. Wie soll man das Jodsalz zusetzen?

Wichtig ist die Art, wie man das Jodsalz zur Herstellung einer Jodbrom-Emulsion zusetzt. Am besten ist es, Bromkalium und Jodkalium zusammen nebst Gelatine aufzulösen und dann mit der Silberlösung zu mischen (vergl. unten).

---

1) Scolik mischt: A. 24 Bromkalium, 24 Bromammonium, 5 Jodkalium, 500 Wasser, 80 Gelatine; B. 60 Silbernitrat in 500 Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, bis der entstandene braune Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. Man erwärmt A. bis die Gelatine gelöst ist (40 Grad C.), trägt B. in kleinen Portionen ein, stellt durch $^3/_4$ Stunden in Wasser von 50 bis 55 Grad C., wobei man häufig schüttelt. Hierauf lässt man erstarren und wäscht. Als Entwickler taugt am besten Pyro-Entwickler, z. B. Pottasche-Entwickler (Phot. Corresp. 1882. S. 375).

2) Burton gibt folgende Vorschrift zur Darstellung hochempfindlicher Gelatine-Emulsion: I. 20 Theile Silbernitrat, 100 Theile Wasser und so viel Ammonniak, als zur Lösung des anfangs entstehenden Niederschlages nöthig ist. — II. 16 Theile Bromkalium, 1 Theil Jodkalium, 4 Theile Nelson-Gelatine N_1 und 200 Theile Wasser. — III. 50 Theile trockene Gelatine. — Man erhitzt die Lösung II auf 70 Grad C. und trägt die kalte Lösung I unter Schütteln ein. Man stellt 20 Minuten in ein Wasserbad von 50 Grad C., lässt langsam abkühlen, trägt III ein, lässt diese durch 20 Minuten quellen, stellt in Wasser, bis das Schmelzen erfolgt, worauf man erstarren lässt. — Noch höhere Empfindlichkeit erhält man, wenn man im Wasserbade bei 70 Grad digerirt, häufig schüttelt und nach der Auflösung der Gelatine die Emulsion mit Alkohol fällt (Phot. News. 1886. S. 177; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1887).

3) Sawyer und später auch Debenham (Phot. News. 1884. S. 374).

Abney mischte in früherer Zeit Gelatine, Bromkalium und Silbernitrat zu einer Emulsion, dann setzte er Jodkalium zu; das letztere führt das fein zertheilte Bromsilber in Jodsilber über, ohne dass sich Flocken ausscheiden. Solche Emulsion muss aber viel länger in der Hitze reifen, als wenn das Jodsalz ($^1/_{25}$) gleich zu Beginn der Gelatine zugesetzt war und gibt immer dünnere Bilder, als wenn man nach A. oder nach B. vorgeht. Fügt man zu Silberoxydammoniak-Emulsion (aus reinen Bromsalzen) nach beendigter Emulsification etwas Jodkalium, digerirt und lässt erstarren, so ist das Resultat ein schlechtes, da die Bilder kraftlos werden.

Ein Versuch zeigte dem Verfasser[1]), dass Jodkalium das fertig gebildete Bromsilber bei Gegenwart von überschüssigem Bromkalium nur langsam in Jodsilber überführt; dass nach $^1/_2$ stündigem Kochen nicht unbedeutende Mengen Jodkaliums vorhanden waren und diese den Reifungsprocess verzögern. Dass Jodkalium in der Emulsion (namentlich in schwach saurer Lösung) die Empfindlichkeit wirklich herabmindert, zeigte der Gegenversuch. Eine in $^1/_2$ Proc. Jodkaliumlösung gebadete hochempfindliche Jodbromplatte (mit $^1/_{50}$ Jodsilber) büsste an Empfindlichkeit ein.

Jedenfalls werden die letzten Reste von Jodkalium beim längeren Digeriren der Umsetzung nicht entgehen.

Besser ist jedoch der umgekehrte Weg, nämlich in die Silbernitrat-Gelatinelösung zunächst Jodkalium und dann erst das Bromsalz zu geben.

Abney selbst gab diese Methode später auf und löste Silbernitrat mit Gelatine in Wasser, worauf er das Gemisch von Jodkalium und Bromkalium zusetzte.

Eine fertige, gewaschene, stark schleierig arbeitende Brom-Emulsion wurde kurze Zeit mit Jodkalium erwärmt und nochmals gewaschen. Der Schleier verschwand grösstentheils, die Emulsion war aber weniger empfindlich[2]).

IV. Erklärung der Wirkung des Jodsilbers in der Bromsilber-Gelatine.

Jodsilber-Emulsion zu fertiger Bromsilber-Emulsion gemischt, wirkt als schwacher Verzögerer und hält die Platte während des Entwickelns klar.

Warum wird Bromsilber langsamer vom Entwickler reducirt, wenn Jodsilber zugegen ist? Warum ist also für eine Bromsilber-Emulsion das Jodsilber ein Verzögerer beim Entwickeln und für eine Chlorsilber-Emulsion das Brom- und Jodsilber?

In Gemischen von fertiger Jod- und Bromsilber-Gelatine bildet sich keine Doppelverbindung, und man muss die Gründe der schleierwidrigen verzögernden Wirkung des Jodsilbers in der chemischen Statik suchen. Es ist bekannt, dass z. B. Silber aus den Gold- oder Platinlegirungen durch Salpetersäure nicht mehr ausgezogen (aufgelöst) wird, sobald der Gehalt der letzteren eine gewisse Grenze übersteigt. Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, welche mit gewissen indifferenten Substanzen, z. B. Glycerin, Gummi, Kienruss vermischt sind, wirken viel langsamer auf Eisen, Zink, Ultramarin etc., und demnach ist diese Verzögerung, wie Lunge[3]) zeigte, bloss

---

1) Fällt man solche Emulsionen mit Alkohol, so geht das Jodkalium in die Lösung und kann nach dem Verdunsten desselben leicht qualitativ nachgewiesen werden.

2) Jodkalium gibt an Silber so leicht Jod ab, dass es sogar metallisches Silber in Jodsilber umwandelt, indem Aetzkali frei wird (Dike, Compt. rendus. Bd. 93, S. 415; Jahrber. f. Chem. 1881. S. 303). Offenbar wird Silbersubbromid gleichfalls durch Jodkalium umgewandelt.

3) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft. 1876. Bd. 9, S. 1315.

physikalischer Natur. Ohne Zweifel gehören viele „Verzögerer" bei photographischen Processen hierher, worauf Eder bereits in den früheren Auflagen dieses Werkes aufmerksam machte.

Das zwischengelagerte, schwer reducirbare, photographisch nahezu indifferente Jodsilber hemmt die Reduction des Bromsilbers im Entwickler, ja selbst blosse Vermehrung des Gelatinegehaltes wirkt im selben Sinne, aber nicht so energisch. Dass das Jodsilber das Bild dünner macht, ist wohl zum Theile der inactinischen Farbe desselben (welche das Eindringen des Lichtes hemmt) zuzuschreiben. Ein gelber Farbstoff wird das Jodsilber nur in der letzten, aber nicht in der ersten Wirkung ersetzen können.

Zucker, Glycerin, Dextrin im Entwickler wirken gleichfalls verzögernd, werden aber das Jodsilber nur in der ersten Wirkung ersetzen und die Bilder kräftig machen.

Wenn diese Ansicht richtig ist, so muss irgend ein anderes schwer reducirbares Silbersalz, der gekochten Bromsilber-Emulsion zugesetzt, gleichfalls schleierwidrig sein, ferner in passendem Zusatze die Entwicklung verzögern, ohne der Empfindlichkeit zu schaden.

In der That wirkt auch unreife, sehr klar arbeitende Bromsilber-Gelatine als Zusatz zu hochempfindlicher, schwach schleieriger Emulsion ähnlich.

Das abweichende Verhalten einer zusammendigerirten Jodbrom-Emulsion (die grössere Farbenempfindlichkeit etc.) erklärt sich am einfachsten durch die Annahme einer Doppelverbindung von Jod- und Bromsilber (vergl. unten), da in der That sich das spectroskopische Verhalten gänzlich ändert.

V. Chlorbromsilber-Emulsionen.

Zusatz kleiner Mengen Chlorsilber zum Bromsilber ertheilen demselben die Eigenschaft, dass das Negativ sich rascher durcharbeitet; Partien in den Schatten, welche sich bei reinem Bromsilber nur schwach und glasig, und erst bei fortgesetzter Entwicklung mit copirfähigen Details entwickeln, erhalten durch Chlorsilber mehr Details. Grosse Mengen von Chlorsilber bewirken mit den für Bromsilber gebräuchlichen Entwicklern Verschleierung[1]).

Nach Elsden[2]) gibt Brom-Emulsion gemischt mit Chlor-Emulsion immer mehr Schleier (besonders mit Pyro-Entwickler) und dünnere Bilder als reine Brom-Emulsion.

Bolton[3]) gab 1881 an, dass eine schwach salzsaure Chlorbrom-Emulsion empfindlicher sei, als eine ebenso lange erwärmte reine Brom-Emulsion, sie sei zu Negativaufnahmen gut verwendbar, jedoch nicht so gut wie Jodbromchlor-Emulsion.

---

1) Abney fand, dass Gemische von gleichen Theilen Brom- und Chlorsilber sich mit seinem Oxalat-Citratentwickler (s. unten) sehr gut entwickeln lassen (Photography with Emulsions. 1882. S. 126).

2) Phot. News. 1883. S. 358 u. 534.

3) Phot. Almanac for 1882. S. 25.

Davis empfiehlt zusammendigerirte Bromchlor-Emulsion wegen der Zartheit der Bilder und dem Reichthume der Mitteltöne[1]).

Chlorbrom-Emulsionen haben, soweit dies dem Verfasser bekannt ist, keine praktische Verwendung zur Herstellung von Negativen in der Camera gefunden, wenn man von einzelnen Versuchen absieht.

Dagegen hat man mit Chlorbrom im positiven Copirverfahren auf Papier oder zu Glasdiapositiven gute Resultate erzielt. Chlorbrom-Emulsion zu diesem Zwecke war zuerst vom Verfasser im Jahre 1883 empfohlen worden[2]) und später von Wellington zu demselben Zwecke als sehr brauchbar befunden worden. Näheres darüber siehe Copirverfahren mit Chlorsilber-Gelatine weiter unten.

VI. Chlorjod-Emulsionen.

Chlorjod-Emulsionen arbeiten mit Oxalat- und anderen Entwicklern klarer als reine Chlor-Emulsion. Schumann[3]) fand, dass eine gekochte Chlorjod-Emulsion mit hinlänglichem Jodgehalt[4]) neben reiner Bromsilber-Gelatine (was Empfindlichkeit und Klarheit anbelangt) bei Aufnahmen in der Camera wohl einen Rang zu behaupten vermag; sie lässt sich mit dem Pyro-Pottasche- als auch Eisenoxalat-Entwickler hervorrufen.

VII. Chlorjodbrom-Emulsion nebst Cyan- und Fluorsilber.

Das Zusammenmischen fertiger Brom-, Jod- oder Chlorsilber-Emulsion gibt den sichersten Anhaltspunkt über die Rolle der einzelnen Silbersalze. Jodsilber bewirkt immer grössere Klarheit, Dünnheit und langsameres Entwickeln der Bromsilber-Emulsion. Diesen Effect zeigt noch $^1/_{50}$ Jodsilber.

Das Vermischen einer fertigen Brom- oder Jodbromsilber-Emulsion mit einer fertigen Chlorsilber-Emulsion führt weniger leicht zu Schleier, als das Einverleiben des Chlorsalzes während der Darstellung. Es muss nämlich in einer Chlorbromsilber-Emulsion das lösliche Chlorid (z. B. Chlorammonium) vorherrschen. Lösliche Chloride wirken aber bei der Kochmethode weniger schleierwidrig als Bromide.

---

1) Davis emulsificirt 300 Gelatine, 10 Chlorammonium, 150 Bromkalium, etwas Salzsäure, 200 Silbernitrat und 4800 Wasser (in der ganzen Emulsion) eine Stunde bei 70 Grad C.; Empfindlichkeit 15 bis 17 Grad Warnerke (Brit. Journ. of Phot. 1884. Seite 147).

2) Phot. News. 1883. S. 98; Phot. Mitth. Bd. 19, S. 313.

3) Phot. Wochenbl. 1884. S. 357.

4) Z. B. 6,4 Chlorammonium, 1,5 Jodkalium, 16,5 Silbernitrat oder 6,4 Chlorammonium, 6,4 Jodkalium und 21,4 Silbernitrat nebst der nöthigen Menge Gelatine und Wasser.

Eine halbstündig gekochte Bromchlor-Emulsion mit $^1/_{20}$ Chlorsilber arbeitete flau und schleierig, während eine analog bereitete Brom-Emulsion klar arbeitet. Wenn aber hinterher zur fertigen reinen Brom-Emulsion $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ einer fertigen halbstündig gekochten Chlor-Emulsion gefügt wird, entwickeln sich die Platten klar und dichter als reine Bromplatten. Daraus geht hervor, dass unter Umständen das Bromsilber einer Chlorbrom-Emulsion beim Kochen leichter sich zersetzt, als bei einer reinen Brom-Emulsion (Eder).

Dünn arbeitende Jodbrom-Emulsionen werden durch $^1/_{10}$ Chlorsilber corrigirt und arbeiten dichter. Emulsion, welche zu Schleier neigt, wird durch Chlorsilber verschlechtert.

Nach Elsden[1]) arbeiten Jodbromchlor-Emulsionen, welche aus den drei einzelnen Emulsionen gemischt sind, klar und gut, wenn mehr Jodsilber als Chlorsilber vorhanden ist; aber dann sind die Bilder dünner als mit Bromsilber allein. Ist aber mehr Chlorsilber vorhanden, so ist die Dichte dieselbe wie mit Bromsilber. Ist zu wenig Jodsilber zugegen, so tritt leicht ein Schleier auf; mit Pyro-Sulfit und Ammoniak entsteht bei Gegenwart von Chlorsilber oft Grünschleier.

Wilde[2]) fügt der Bromsilber-Gelatine schon seit längerer Zeit etwas Chlorjodsilber bei und erhält Schichten, auf welchen die Negative gut gedeckte und durchgezeichnete Schattenpartien haben; auch die Wiedergabe der Tonabstufungen verschiedener Farben ist nach Wilde in den Negativen auf solchen Schichten besser.

Bolton theilte 1881 mit, dass Jodbromchlor-Emulsion mit einer Spur Salzsäure gekocht anfangs gleich empfindlich, nach dem Stehen aber empfindlicher sei als reine Brom- oder Chlorbrom-Emulsionen[3]).

Golding nahm auf 4800 Theile Emulsion: 240 Theile Silbernitrat, soviel Bromkalium, als zur Umsetzung des Silbernitrates hinreicht (d. i. 168 Theile), dann 10 Theile Chlorammonium und 4 Theile Jodammonium; auf diese Weise hergestellte Koch-Emulsion enthält kein Chlorsilber (da das Chlorammonium nicht mehr zur Umsetzung des Silbernitrates benutzt wird), soll jedoch sehr empfindlich sein[4]).

Eine von „Ajax" gepriesene kalte Jodbromchlor-Emulsion, ungefähr nach Henderson's kaltem Processe (s. diesen) dargestellt[5]), gibt nach Scolik[6]) eine klare, weiche Emulsion mit schönen Lichtern und eine Empfindlichkeit von 18 Grad W., welche keine Vortheile vor der ursprünglichen Henderson-Emulsion (d. i. Bromsilber mit sehr wenig Jodsilber) bietet.

Nach Barker ist nicht nur Chlor- und Jodsilber in der Bromsilber-Emulsion, sondern ausserdem noch ein Zusatz von Cyansilber und Fluorsilber neben den obigen von guter Wirkung, da die beiden letzteren hochempfindliche, klare und brillante Emulsionen geben[7]).

---

1) Phot. News. 1883. S. 358 u. 534.

2) Phot. Corresp. 1884. S. 176.

3) Brit. Journ. Phot. Almanac for 1882. S. 25. Bolton mischte $59^1/_2$ Theile Bromammonium, 5 Theile Jodammonium, 5 Theile Chlorammonium, 10 Theile Gelatine und 120 Theile Silbernitrat nebst der nöthigen Menge Wasser.

4) Phot. News. 1882. S. 558.

5) Phot. Corresp. 1884. S. 252.

6) Ebendaselbst.

7) Brit. Journ. of Phot. 1883. S. 264; Phot. Wochenbl. 1883. S. 178.

VIERZEHNTES CAPITEL.

WIRKUNG VON ZUSÄTZEN FREMDER SUBSTANZEN ZUR BROMSILBER-GELATINE.

Viele fremde Substanzen mineralischer und organischer Abstammung, allerlei Salze, Säuren, Basen, Gummi- und Zuckerarten etc. wurden versucht der Emulsion einzuverleiben.

Diese Zusätze erfolgen entweder während der Emulsionirung, oder man fügt sie zur fertigen, gewaschenen Emulsion oder imprägnirt damit fertige Platten. Man bezweckt hierbei Steigerung der Empfindlichkeit, Verminderung oder Zerstörung der Schleierbildung, Beeinflussung der Kornbildung des Bromsilbers, Mattirung der Bildschicht etc.

1. Alkohol. Man kann zur Lösung von Bromammonium und Gelatine in Wasser Alkohol zusetzen, bevor man die Silbernitratlösung einträgt. Dieser Zusatz wurde insbesondere beim Silberoxydammoniak-Processe empfohlen, sobald man bei höherer Temperatur digerirt und deshalb die Entstehung von grobem Korne befürchten muss.

Ein Gehalt der wässerigen Gelatinelösung an Alkohol (5 bis 20 Proc.) bewirkt die Entstehung von feinerem Bromsilber, verzögert jedoch das Reifen, sobald gleichzeitig viel Gelatine zugegen ist; dagegen wird dieser Zusatz mit Erfolg versucht, sobald nur sehr wenig Gelatine zugegen ist.

Von wahrem Nutzen erwies sich der Zusatz von Alkohol während der Emulsification bei Henderson's kaltem Processe (s. diesen).

Alkohol verhindert nach den Versuchen des Verfassers die Auflösung des Bromsilbers in Ammoniak wesentlich; die Emulsionen werden sahniger.

Thatsächlich kann man beim kalten Henderson-Processe bei Gegenwart von 70 bis sogar 80 Proc. Alkohol die Empfindlichkeit ungefähr zehnmal höher steigern als ohne diesen Zusatz.

Bei der sauren Emulsion oder beim Kochprocesse hat Alkoholzusatz keinen Vortheil geboten, sondern wirkt als Verzögerer.

Burton machte wohl zuerst (1882) darauf aufmerksam, dass der Silberoxydammoniak-Process sehr empfindliche Emulsionen gibt, wenn man bei der Emulsification den Gelatinegehalt auf $^1/_{10}$ herabsetzt und ausserdem Alkohol zufügt, wodurch eine feine rubinrothe Emulsion entsteht. Er mischte: A. 336 Wasser, 40 Silbernitrat mit Ammoniak bis zur Auflösung des Niederschlages versetzt. B. 8 Gelatine (gequollen), 28 Bromammonium, 2 Jodammonium, 240 Wasser; nach dem Lösen setzt man 2 Salicylsäure in 100 Alkohol zu, digerirt $^3/_4$ Stunden bei 50 Grad C., fügt 40 Gelatine zu und lässt erkalten. Gibt 20 bis 23 Grad Warnerke.

Henderson gab 1885 eine ähnliche Vorschrift (s. Phot. Corresp. 1885).

Obernetter mischt Silberoxydammoniak-Emulsion mit vollem Gelatinegehalte, aber bei Gegenwart von Alkohol: Man löst 10 Gelatine, 80 Wasser, 20 Alkohol, 14 Bromammonium durch Erwärmen. Andererseits löst man 10 Gelatine in 60 Wasser, fügt 22 Silbernitrat gelöst in 25 Wasser und in Silberoxydammoniak umgesetzt auf einmal zu (Temperatur beider Lösungen 50 Grad C.), spült mit 25 Wasser und 20 Alkohol nach; das Gemisch stellt man in Wasser von 37 Grad C., digerirt höchstens $^1/_2$ Stunde, lässt erkalten und wäscht.

Diese Emulsion gibt empfindliche Platten von 17 bis 18 Grad Warnerke, jedoch tritt bei dieser Vorschrift mitunter ein leichter Schleier ein.

Alkoholische Lösungen von Bromsilber-Gelatine-Emulsion lassen sich nur schwierig herstellen, weil die gewöhnliche, reine Gelatine in Alkohol unlöslich ist. Zusatz von Alkohol zu wässerigen Gelatinelösungen bewirkt sogar das Ausfällen der Gelatine in Klumpen.

Bei Gegenwart von Säuren aber vermag Alkohol die Gelatine aufzulösen. Man kann durch derartige Mittel die fertige Bromsilber-Gelatine in alkoholische Lösung bringen, ähnlich wie Collodion auf Glasplatten giessen und rasch trocknen. Diese Methode erleichtert das Selbstpräpariren von Platten, ist aber für den Fabrikbetrieb ungeeignet und kostspieliger als das Verarbeiten wässeriger Gelatine-Emulsionen.

Im Mai 1880 machte Eder zuerst aufmerksam, dass mit Salpetersäure erwärmte Gelatine nach dem Abdampfen in starkem Alkohol zum grossen Theil löslich geworden ist[1]); sie ist jedoch auch in kaltem Wasser löslich geworden und daher auch zum Präpariren von Platten für sich allein unbrauchbar. — Nach Herschell[2]) löst Alkohol, dem man 2 Vol.-Procent Königswasser zugesetzt hat, fast jede Quantität von Gelatine, wenn man ihn schwach erwärmt.

Nach Professor Vogel[3]), welchem wir die ersten gelungenen Versuche in dieser Richtung verdanken, lassen sich Lösungen von Gelatine in organischen Säuren mit Weingeist verdünnen, ohne dass sich Gelatine niederschlägt[4]). Unter den Säuren sind, wie Obernetter weiter auseinandersetzte[5]), die geeignetsten: Borsäure, Essig-

1) Phot. Corresp. 1880. Bd. 17, S. 100.

2) Phot. Archiv. 1880. S. 117 u. 172.

3) Phot. Mitth. 1880. Bd. 17, S. 50.

4) Versetzt man gewöhnliche Gelatine-Emulsion mit etwas Essigsäure, so erstarrt sie schwieriger und schmilzt leichter. Mitunter lassen sich durch den Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zur Emulsion jene Fehler beseitigen, welche von allzu raschem Erstarren der Gelatine herrühren (z. B. kleine Grübchen in der Schicht).

5) Zeitschr. für prakt. Phot. 1880. Bd. 2, S. 54.

säure, Ameisensäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure etc. Eine zehnprocentige wässerige Lösung von Oxalsäure oder Bernsteinsäure löst beim Erwärmen leicht die Hälfte ihres Gewichtes an Gelatine auf und lässt sich mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols verdünnen. Man erhält dann eine Lösung, die über 19 Grad C. eine Flüssigkeit von Collodionconsistenz bildet, unter 19 Grad C. erstarrt und sich noch weiter mit 80procentigem Weingeist, der 1 bis 2 Proc. Säure enthält, verdünnen lässt.

H. W. Vogel ging von der Beobachtung aus, dass sich Gelatine in Gemischen von Essigsäure und Alkohol etc. löst, ohne ihr Erstarrungsvermögen einzubüssen; da in diesen Gemischen auch Collodionwolle löslich ist, so konnte er gemischte Collodion-Gelatine-Emulsion herstellen.

Am häufigsten wurde versucht, nach Vogel's Methode trockene Gelatine-Emulsion in Alkohol-Eisessig zu lösen. Laoureux[1]), Fabre[2]) und Andere setzten der Lösung kein Pyroxylin zu.

Am besten gelingt Vogel's Methode, wenn man 30 g trockene Bromsilber-Gelatine in 30 ccm Eisessig und 30 ccm Alkohol löst, dann 60 g Collodionwolle gelöst in 30 ccm Eisessig und 50 ccm Alkohol zusetzt (Husnik).

Die Glasplatten bedürfen behufs festeren Haftens der Emulsion eines Ueberzuges und als solcher dient Chrom-Gelatine.

Man giesst wie Collodion auf und lässt den Ueberschuss abfliessen; man trocknet in senkrechter Lage. (Dauer eine Stunde.) Entwickler: Pyrogallol-Soda.

Bromsilbercollodion in Essigsäure-Alkohol gelöst und mit Gelatine vermischt gibt bei weitem weniger empfindliche Platten, als wenn man von Bromsilber-Gelatine ausgeht[3]).

Bier wurde von Palmer[4]) und Houlgrave[5]) zur Emulsion gemischt und wird wohl nirgends mehr angewendet.

2. Aceton. Störk theilt mit[6]), er habe eine wässerige, nicht faulende (jedenfalls rasch trocknende) Bromsilber-Gelatine dadurch erhalten, dass er der fertigen, gewaschenen und in der Wärme geschmolzenen Emulsion 50 Proc. Aceton zumischte.

---

1) Laoureux lässt die trockene Gelatine-Emulsion in Wasser durch mehrere Stunden ganz aufquellen, giesst dann das Wasser ab, übergiesst mit einem Gemisch von 100 Theilen Alkohol und 1 Theil Eisessig und erwärmt auf 40 bis 50 Grad C. Dadurch wird die Lösung bewirkt. Die Schicht lässt man in horizontaler Lage erstarren. Dauer des Trocknens 3 Stunden bei 16 bis 18 Grad C. (Bull. de l'Assoc. Belge de Phot. 1880. Bd. 7, S. 298 und Bd. 8, S. 1).

2) Fabre fand, dass ein Zusatz von 12 Proc. Eisessig genügt, um die Lösung der Gelatine zu bewirken. Jedoch ist die nöthige Menge Eisessig verschieden, je nach der Qualität der Gelatine. Z. B. braucht man nur 3 g Eisessig pro 100 ccm Alkohol, damit 10 g mit Nelsón-Gelatine I. hergestellte Bromsilber-Gelatine gelöst werden. Hausenblase und harter Leim erfordern 12 Proc. Eisessig.

3) Auch das spectroskopische Verhalten zeigt die charakteristische Verschiedenheit der Grund-Emulsion (Vogel, Phot. Mitth. Bd. 19, S. 33, 94 u. 108).

4) Brit. Journ. Phot. Almanac. 1877. S. 87; Phot. Archiv. 1876. S. 91. 1877. S. 62.

5) Brit. Journ. Phot. Almanac. 1881. S. 78.

6) Phot. Wochenbl. 1881. S. 148; aus Moniteur de la Phot. 1881. S. 63.

3. Glycerin, Zucker, Dextrin, Gummi arabicum und ähnliche in kaltem Wasser leicht lösliche Substanzen wurden der fertigen, gewaschenen Emulsion beizumischen empfohlen (ungefähr $^1/_2$ bis $1^1/_2$ g pro 100 ccm Emulsion), um die Entwicklung der Emulsionsplatten zu beschleunigen. Alle diese Mittel geben den Negativen mehr Kraft, steigern die Contraste und fördern die Klarheit beim Entwickeln.

Da die Meinungen über den Nutzen dieser Zusätze noch getheilt sind, so verwende man sie mit Vorsicht und lasse nicht aus dem Auge, dass sie nur dann von Nutzen sein können, wenn die Platten nicht rasch und brillant genug entwickeln.

Henderson empfahl 1881 den Zusatz von Gummiarten und in der Folge insbesondere den Zusatz von Dextrin[1]).

Scolik[2]) versuchte Zucker mit gutem Erfolge. Der Verfasser fand aber weder im Dextrin-, noch im Zuckerzusatze einen besonderen Vortheil.

Glycerinzusatz während der Emulsification hält beim ammoniakalischen Process die Emulsion klar, erleichtert das Waschen, vermindert aber etwas die Empfindlichkeit.

Ein geringer Zusatz von Glycerin zu gewaschener Emulsion macht dieselbe klarer und wirkt als ganz schwacher Verzögerer. Glycerinhaltige Gelatineplatten arbeiten nach Abney[3]) in frischem Zustande häufig sehr gut, verderben aber rasch, wenn sie in einer bald trockenen, bald feuchten Atmosphäre aufbewahrt werden.

Man hat auch vorgeschlagen, sehr viel Glycerin zur Emulsion zu geben, damit sie nach dem Erstarren nicht mehr austrocknet; sie fault dann auch niemals (ähnlich wie Hectographenmasse).

Giesst man die Glycerin-Gelatine-Emulsion auf eine nivellirte Spiegelglasplatte $^1/_2$ cm hoch (nachdem man den Rand mit einem Papierrand versehen hat) und schneidet sie in Streifen, so kann man je nach Bedarf einen oder mehrere Streifen auswaschen und die Emulsion dann auftragen[4]).

4. Gummi arabicum allein zur Emulsification (anstatt Gelatine) zu verwenden, war Ende der siebziger Jahre vorgeschlagen worden, hat sich aber nicht bewährt.

Mawdsley[5]) emulsificirte Bromsilber bei Gegenwart von Gummi arabicum, fügte dann Gelatine zu, liess erstarren und wusch. Man versprach sich Ende der siebziger Jahre viel von dem Processe, bei welchem das beständigere Gummi die veränderliche Gelatine ersetzte und Ritchie[6]) hatte sogar ein Patent auf gereinigtes „Arabin" zur Emulsification genommen.

Eder erhielt mit Gummi klar arbeitende, aber unempfindliche Emulsionen, welche meistens dünne Bilder gaben und keinerlei Vortheil vor den mit Gelatine emulsificirten aufwiesen.

---

1) Phot. Corresp. 1882. S. 57.
2) Phot. Corresp. 1882.
3) Phot. Journ. 1882. S. 136.
4) Brit. Journ. of Phot. 1884. S. 177; Phot. Wochenbl. 1884. S. 132.
5) Phot. Corresp. 1879. S. 183; aus Brit. Journ. of Phot. 1007. S. 398.
6) Phot. News. 1880. S. 85.

Nach Ashman soll ein Zusatz von Gummi zur Gelatine-Emulsion vor dem Waschen weisse Flecken verursachen[1]).

5. Stärke. Pauli und Ferrau stellten Bromsilber-Emulsion bloss mittels Stärke her[2]) statt mit Gelatine.

Lloyd[3]) setzte der fertigen Gelatine-Emulsion Stärke zu, um die Entwicklung derselben zu beschleunigen (besonders bei harter Gelatine). 1 Theil Stärke wird mit etwas Wasser fein gerieben und 250 Theilen der Emulsion vor dem Kochen beigemengt. Beim Sieden quillt sie auf und vermehrt die Consistenz der Emulsion, die dann wie sonst behandelt wird. Sie entwickelt sich nun viel schneller und wird, wenn einmal trocken, sehr hart und widerstandsfähig.

Wilde[4]) macht aufmerksam, dass Zusatz von Stärke der Gelatineschicht eine Körnung ertheilt, welche für manche Zwecke recht brauchbar ist. Prestwich[5]) mischt 3 Theile Gelatine und 1 Theil Stärke gleich beim Emulsioniren, um matte Schichten bei Trockenplatten (für Transparentbilder und als Mittel gegen Lichthöfe) zu erhalten. G. J. Junk[6]) kam wieder auf Paul's und Ferrau's Methode zurück und emulsificirte Bromsilber (ammoniakalische Methode) in verkleisterter Stärke, um damit Papier, Leinwand u. dergl. zu überziehen; die Schicht ist matt und wird wie gewöhnlich entwickelt (Mattpapier); oder es wird eine wenig gelatinehaltige Bromsilber-Emulsion in eine Stärkekleistermasse eingetragen.

Auch die Eastman Company und andere Firmen erzeugen Bromsilber-Mattpapiere, auch „Platino-Bromide-Paper" genannt, welche Stärke enthalten; hierbei besteht die Hauptmasse der Schicht aus Bromsilber-Gelatine (Gelatine als Bindemittel), während der fertigen Emulsion Stärke (in unverkleistertem Zustande) zugesetzt ist. Trotzdem dieser Vorgang vom photographischen Standpunkte aus ein anderer als der Junk'sche ist, wurde dennoch bei einem Patentstreite der Eastman-Kodak-Gesellschaft (mit Rücksicht auf Junk's Patent) in Deutschland verboten, Bromsilber-Gelatinepapiere mit Stärkezusatz zu verkaufen[7]).

6. Caseïn löst sich in alkalischen Lösungen und kann zur Herstellung von Emulsion (statt Gelatine) dienen. Bartlett[8]) versuchte solche Emulsionen, fand aber die Empfindlichkeit nicht gross.

7. Albumin wurde von Obernetter[9]) und Spink[10]) der fertigen Gelatine-Emulsion zugesetzt. Es soll grössere Reinheit der Schicht und Vermeidung von Flecken und Narben bewirken.

Obernetter fügt seiner auf kaltem Wege dargestellten Gelatine-Emulsion nach dem Waschen und Schmelzen auf je 100 Theile: 5 Theile Alkohol und 2 bis 5 Theile geschlagenes Eiweiss zu[11]).

1) Phot. News. 1883. S. 63.
2) Phot. Corresp. 1879. S. 183; aus Phot. News. 1879. S. 439.
3) Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 118; Phot. Wochenbl. 1882. S. 118.
4) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 400.
5) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 458.
6) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 482; 1898. S. 408.
7) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 514.
8) Phot. News. 1884. S. 12; Phot. Wochenbl. 1884. S. 66.
9) Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 2.
10) Phot. News. 1882. S. 383.
11) Phot. Archiv. 1883. S. 254.

Emulsion, welche früher matte Flecken gab, die im Entwickler schwarz werden, soll nach diesem Zusatz tadellose Schichten geben.

Nach einem Artikel im Brit. Journ. of Phot. (1884. S. 465) soll der Zusatz von 1 Theil geschlagenem Eiweiss zu 3 Theilen Gelatine-Emulsion folgenden Effect haben: Die Schicht erstarrt langsamer, trocknet aber schneller zu einer sehr harten Schicht, welche sich ungemein schnell entwickelt. Lloyd wollte grössere Haltbarkeit der Platten durch Baden derselben in einer Albuminlösung erzielen[1]).

Der Verfasser fand sich auf Grund seiner Versuche bis jetzt noch nicht veranlasst, den Zusatz von Albumin zur Gelatine-Emulsion zu verwenden.

E. H. Farmer und H. K. Tompkins in London nahmen ein englisches Patent (Nr. 15 727 vom 16. Nov. 1887) auf Herstellung einer Emulsion in reinem Albumin, anstatt Gelatine oder Collodion. Sie lösen ein Haloïdsalz in Albumin und fügen ein Silbersalz hinzu; für Copirverfahren (Auscopiren ohne Entwicklung) kann das Silbersalz im Ueberschusse sein, für Entwicklung aber das Haloïdsalz.

Als eine gute Vorschrift wird empfohlen: 18 Unzen Eiweiss, 128 Gran Bromkalium, 196 Gran Silbernitrat, 20 Unzen Wasser. Man kann auch etwas kohlensaures Ammon zusetzen. Man übergiesst damit Papier, trocknet und macht mit Alkohol oder Chromalaun unlöslich; als Entwickler kann dienen: 12 Pyro, 100 Natriumsulfit, 24 Ammoncarbonat, 20 Chlorkalium, 9600 Wasser. Soll auscopirt werden, so mischt man 48 Theile Silbernitrat, 20 Citronensäure, 10 Ammoniumchlorid, 480 Wasser. — Oefter mischen F. und T. Albumin mit einer Lösung von harter Gelatine. Die Emulsion soll auch zur Herstellung von Bildern auf Glas verwendet werden können. (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1889. S. 387.)

8. Agar-Agar, ein vegetabilischer Leim, welcher sich vor der gewöhnlichen Gelatine durch ausserordentliches Erstarrungsvermögen auszeichnet, wurde zur Darstellung von Gelatine-Emulsion versucht.

Nach Mitschell soll Agar-Agar in heissen Klimaten, wo gewöhnliche Gelatine nicht mehr erstarrte, mit Vortheil angewendet worden sein[2]).

Dr. Stolze erhielt damit keine befriedigenden Resultate[3]). Allerdings gibt eine einprocentige Agar-Agarlösung eine sehr rasch erstarrende Gallerte, welche sich lange Zeit ohne Fäulniss unzersetzt erhält. Eine $^1/_4$ procentige und eine noch stärkere Lösung gibt wohl eine feine Emulsion, welche sich aber beim Wiederschmelzen entmischt und das Bromsilber nicht suspendirt hält, sondern es flockig fallen lässt. Als er einer Gelatine-Emulsion 1 Proc. Agar-Agar zusetzte, schieden sich beim Erkalten durchsichtige Klümpchen von Agar-Agar aus, während das Bromsilber in der umgebenden Flüssigkeit blieb. Selbst $^1/_2$ g Agar-Agar zu 1 Liter Gelatine-Emulsion entmischte sie beim Erkalten.

Rebikow versuchte Agar-Agar für Brom- und Chlorsilber-Emulsion verwendbar zu machen[4]).

---

1) Phot. Wochenbl. 1884. S. 304 u. 306.
2) Phot. Wochenbl. 1882. S. 64; aus Phot. News. 1882. S. 67.
3) Phot. Wochenbl. 1882. S. 129 u. 138.
4) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1892. S. 241 u. 386.

9. Isländisches Moos soll (der Bromsilber-Gelatine bei der Darstellung zugesetzt) die Empfindlichkeit etwas beeinträchtigen, aber die Emulsion haltbarer machen (Wilde[1]).

10. Seife. Grand setzte der Emulsion $^1/_2$ Proc. Seife zu, um eine bessere, von hellen Fettflecken freie Schicht zu erhalten. Dadurch soll das Fett vollständig und gleichmässig vertheilt werden und keinen Schaden zufügen[2]).

11. Ochsengalle in der fertigen Gelatine-Emulsion soll nach Foxlee die Entfernung etwa vorhandener Fetttheilchen und der dadurch entstandenen Fettflecken bewirken[3]). Brooks fand diesen Zusatz unwirksam[4]).

12. Harz. Ein Zusatz von Harz wurde von Wilde empfohlen[5]). Er vermischte Gelatine-Emulsion vor dem Erstarren und Waschen mit etwas von einer Lösung gebleichten Schellacks in Alkohol. Die mit solcher Emulsion gegossene Schicht erstarrt (nach Wilde) und trocknet rascher als ohne diesen Zusatz und hat ein mattes Aussehen. Die Empfindlichkeit bleibt unverändert. Die Negative sehen aus, als ob sie auf feinmattirtes Glas gemacht wären; die Schicht haftet sehr fest. (Trotzdem scheint dieser Zusatz keine praktische Verwendung gefunden zu haben.)

13. Thierische oder pflanzliche Fette. Die „Neue Photographische Gesellschaft" in Berlin liess sich ein Verfahren zur Erzeugung von Bromsilber-Gelatine-Mattpapier patentiren, bei welchem das Mattiren der Schicht durch Zusatz von Milch, fein vertheiltem Ricinusöl oder andere thierische oder pflanzliche Fette in Form einer Emulsion bewirkt wird[6]).

14. Säuren. Mineralsäuren wirken nicht nur während der Darstellung der Emulsion als Verzögerer, sondern noch mehr in der gewaschenen Emulsion. Z. B. Salzsäure schädigt die Empfindlichkeit sehr, wenn man sie der Emulsion vor dem Giessen zusetzt. Essigsäure vermindert gleichfalls die Kraft und Empfindlichkeit, jedoch nicht bei allen Emulsionen in gleichem Grade; sie wirkt auf geschmolzene Silberoxydammoniak-Emulsion sehr ungünstig[7]), jedoch schadet sie nur wenig einer sauer dargestellten Siede-Emulsion.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 400.

2) Phot. Wochenbl. 1884. S. 304 u. 306.

3) Bull. Soc. Franç. 1880. S. 33.

4) ibid.

5) Phot. Corresp. 1881. S. 100.

6) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 514.

7) Es sollen Fabrikanten die erstarrte ungewaschene Silberoxydammoniak-Emulsion den Dämpfen von Eisessig aussetzen, bevor sie dieselbe waschen.

Bei der Siede-Emulsion fügt man kleine Mengen von Säuren der Mischung vor dem Sieden zu, um vor Schleier beim Kochen zu bewahren. Salzsäure oder Salpetersäure verzögert in geringer Menge (1 bis 5 Tropfen pro 1000 g Emulsion) das Reifen nicht; in grösserer Menge (z. B. 10 bis 30 Tropfen pro 1000 g Emulsion) bewirken sie Unempfindlichkeit und Mangel an Kraft. Kurzes Nachdigeriren mit Ammoniak vermehrt die Intensität derselben aber wieder. — Bromwasserstoff wirkt energischer als Salzsäure; der erstere zerstört sogar das Lichtbild[1]).

Essigsäure wirkt nicht sehr energisch, wohl aber Citronensäure. Viel Citronensäure in der Emulsion hindert das Reifen und ertheilt der Emulsion (namentlich Chlorbrom-Emulsion) die Eigenschaft, dünne, zarte Bilder zu geben, welche sich mit Eisencitrat etc. stark röthlich entwickeln, was für positive Copirprocesse erwünscht ist (s. das betreffende Capitel weiter unten).

15. Chloracetyl wurde von Colby als Zusatz zur Bromsilber-Gelatine-Emulsion während des Reifens empfohlen; es soll die Empfindlichkeit wesentlich (?) steigern (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 475 und 1897. S. 401).

16. Brom. Freies Brom wird von der Gelatine absorbirt; es drückt in grösserer Menge die Empfindlichkeit der Emulsion herab, macht sie klarer und zerstört einen vorhandenen Schleier, worauf Eder schon in der vorigen Auflage dieses Werkes[2]) aufmerksam gemacht hatte. Bromdampf wirkt auf trockene Platten nur sehr langsam. Viel günstiger wirkt Bromwasser, d. i. Wasser, welches durch Schütteln mit Brom gesättigt ist; es hat dann etwa $^1/_{30}$ Brom aufgelöst.

Bromwasser ist ein vortrefflicher Zusatz zur fertigen Emulsion, um Schleier zu zerstören.

Nach der Photographic News[3]) zerstört $^1/_2$ bis 2 ccm Bromwasser auf 500 ccm Emulsion den Schleier völlig. Der Verfasser fand, dass jedoch diese Menge zu gross ist und dass häufig schon 1 Tropfen Bromwasser pro 100 ccm Emulsion genügt.

Am besten wirkt Bromwasser in der gewaschenen geschmolzenen Emulsion. Ammoniak darf nicht zugegen sein, weil dieses, sowie die Ammoniaksalze, sich mit dem Brom gegenseitig zersetzt[4]).

Der Verfasser fand folgenden modus operandi als den besten:

---

1) Davis, Phot. Journ. 1882. S. 135.

2) Eder, Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilber-Gelatine. 1883. Seite 63.

3) Phot. News. 1884. S. 225; Phot. Wochenbl. 1884. S. 164; Phot. Mitth. Bd. 21, S. 27 u. 63.

4) Ammoniak und Brom bildet Bromammonium unter Entwicklung von Stickstoff.

Am günstigsten wirkt Brom bei Gegenwart von Alkohol auf Bromsilber-Gelatine. Es zerstört dann den Schleier des Bromsilbers und zersetzt sich dann mit dem Alkohol, in dem es in unschädliche Producte umgewandelt wird. Man kann bei Gegenwart von Alkohol ohne Schaden mehr Bromwasser nehmen, als ohne diese Beimischung.

Man schmilzt die gewaschene Emulsion, fügt auf je 100 ccm Emulsion 2 bis 3 ccm Alkohol hinzu, rührt um und setzt vorsichtig unter beständigem Umrühren bei starkem Schleier 8 bis 10 Tropfen Bromwasser, bei schwachem Schleier nur 1 Tropfen zu.

Man bedeckt das Glas mit einer Glasplatte und lässt die Emulsion $^1/_4$ Stunde lang warm stehen, damit das Brom einwirken kann. Es verbindet sich ziemlich rasch mit dem Silbersubbromid und wandelt es in normales Silberbromid um. Der Ueberschuss von Brom verbindet sich nicht mit der Gelatine, sondern setzt sich mit dem Alkohol in verschiedene Producte um, worunter sich wohlriechende Aetherarten befinden; nach $^1/_4$ Stunde wird der unangenehm stechende Bromgeruch einem angenehmen Geruche nach Fruchtäther gewichen sein.

Man giesst dann die Emulsion auf die Platten aus und erhält klar arbeitende, haltbare Platten.

Die Empfindlichkeit sinkt durch den Bromzusatz nicht, ausser man hat zu viel davon zugesetzt; immer aber zeichnet solche Emulsion sehr schön.

In der Gelatine-Emulsion verschwindet nach dem Stehen in der Wärme der Geruch nach Brom in einigen Minuten. Das Brom verflüchtigt sich zum Theil; zum andern Theil bildet es mit der Gelatine und andern organischen Substanzen Bromirungsproducte und Bromwasserstoffsäure. Bleibt Brom gebunden an Gelatine in der Emulsion, so stört es die Empfindlichkeit.

Weniger radical, jedoch gleichfalls schleierwidrig, wirkt der von Roux empfohlene Zusatz von „Bromalkohol“, welcher durch Mischen von 1 Theil Brom auf 200 Theile Alkohol hergestellt wird[1]). Von demselben werden etwa $2^1/_2$ ccm auf 100 ccm der gekochten Emulsion beigemischt und dann das Ganze $^1/_4$ Stunde warm erhalten; hierauf wird gewaschen.

17. Jodtinctur. Dieselbe bewirkt, dass die Emulsion kräftige Bilder gibt; sie wird aber viel unempfindlicher (z. B. durch 8 Tropfen Lösung pro 1 Liter Emulsion[2]).

Nach A. Spiller zerstört Jod das Lichtbild, aber die mit Jod behandelten Platten geben beim Exponiren in der Camera leicht umgekehrte (positive) Bilder[3]).

Der Verfasser fand Jodtinctur nicht so wirksam zur Zerstörung von Schleier als Bromtinctur.

18. Chlor und Mischungen, welche Chlor frei machen, wirken ähnlich wie Brom und Jod.

19. Bromkalium und Bromammonium. Enthält eine Bromsilber-Gelatine-Emulsion — sei es in Folge von schlechtem Waschen oder

1) Roux, Manuel Opératoire pour l'emploi du procédé au Gélatino-Bromure d'argent. 1881. S. 7. Die Mischung wird 24 Stunden vor der Verwendung hergestellt und ist unbegrenzt lange haltbar.

2) Scolik, Phot. Corresp. 1882. S. 276.

3) Phot. News 1884. S. 236.

von einem absichtlichen Zusatz — Bromkalium oder Bromammonium, so entwickeln sich die Bilder darauf langsamer, brillanter, resp. hart und in den Schatten glasig.

Ein starker Gehalt an diesen Salzen ist schädlich, ein ganz kleiner dagegen in den meisten Fällen von Nutzen, weil der Verschleierung im Entwickler vorgebeugt wird und das Bild nach und nach (die hohen Lichter zuerst, dann die Halbschatten etc.) hervorkommt.

Es ist immer nothwendig, die Emulsion sehr gut zu waschen, damit kein lösliches Bromsalz zurückbleibt, und lieber später ein wenig davon zuzusetzen, sonst sind Unregelmässigkeiten unvermeidlich.

Bei Emulsionen, welche hart und glasig arbeiten, ist der Zusatz von Bromkalium immer nachtheilig. Dagegen bei solchen, welche flau arbeiten und Spuren von Schleier zeigen, ist er vortheilhaft. In manchen Fabriken wird ein kleiner Zusatz von Bromammonium- oder Bromkaliumlösung regelmässig gemacht. Z. B. auf 1 Liter Emulsion 1 ccm bis (bei stärker schleiernder Emulsion) 10 bis 30 ccm einer Lösung von Bromammonium (1 : 100). Der Verfasser wendet in der Regel einen Zusatz von 10 ccm Bromammoniumlösung (1 : 100) an, sobald es sich um eine recht schleierlose Emulsion handelt; dieser Zusatz erfolgt, selbst wenn eine Probe der Emulsion keinen merklichen Schleier zeigt.

Nach Brown[1]) wird eine schleierige Emulsion sofort klar, wenn man ihr vor dem Giessen $1\frac{1}{2}$ g Bromkalium pro 1 Liter zusetzt. Jedoch ist dies Maximalquantität, und die Empfindlichkeit leidet durch solche Menge unter normalen Verhältnissen häufig so, dass sie nur $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen beträgt.

Emulsion, welche eine Spur löslichen Bromsalzes enthält, bleibt beim Aufbewahren viel länger unverändert als eine völlig gewaschene.

Gelatine-Emulsion unter bromammoniumhaltigem Weingeiste aufbewahrt, arbeitet nach mehreren Monaten klarer als früher. Sie lässt sich über ein Jahr lang ohne Gefahr der Schleierbildung aufbewahren.

20. Jodkalium in der fertigen Emulsion bewirkt die Dünnheit der Bilder. Auf exponirten Platten zerstört es das Lichtbild fast gänzlich.

Es befördert bei Cyaninplatten die Solarisationserscheinungen (s. S. 112).

21. Cyankalium bewirkt in der Emulsion grosse Klarheit, verzögert aber die Entstehung des Bildes, wenn auch nur geringe Spuren im Ueberschusse sich vorfinden.

22. Metall-Perchloride, wie Eisenchlorid, Kupferchlorid, sind der Empfindlichkeit schädlich, sobald sie der Emulsion bei der Dar-

1) Phot. News. 1883. S. 78.

stellung zugesetzt und in derselben auch während der Exposition enthalten sind. Sie zerstören nämlich das Lichtbild.

Kupferchlorid und Eisenchlorid zur Emulsion beim Mischen gegeben, verzögern das Reifen der Emulsion beim Kochen. Ein kleiner Zusatz dieser Salze macht eine schleierige Emulsion klar arbeiten; eine nach dem Kochen mit Kupferchlorid versetzte Emulsion gibt klare, wenig empfindliche, aber sehr dicht arbeitende Platten[1]).

Nach Cowan[2]) soll Baden der Emulsionsgallerte in einer Lösung von Kupferchlorid (1 : 480) nach wenigen Minuten Grünschleier zerstören.

23. Oxalsaures Eisenoxyd. Tränkt man Gelatine-Emulsion vor der Exposition mit einer Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd, so wird die Empfindlichkeit herabgesetzt.

24. Urannitrat, von Worthley als Zusatz zur fertigen Gelatine-Emulsion empfohlen[3]), ist ohne auffällige Wirkung, ausser dass es etwas schleierwidrig ist. In der flüssigen Emulsion bewirkt es das Gerinnen der Gallerte (Eder).

25. Wasserstoff-Superoxyd in Dampfform bewirkt Entstehung von Schleier auf Bromsilberplatten (s. S. 91). Vergl. auch bei den Entwicklern.

26. Kaliumbichromat während der Emulsification wirkt (ebenso wie das Ammoniumbichromat) im Allgemeinen als Verzögerer: Es gibt grössere Klarheit und häufig geringere Empfindlichkeit.

Edwards benutzte die unempfindlich machenden Eigenschaften des Kaliumbichromats, um Emulsion und Platten bei Tageslicht zu präpariren. Er mischte Bromkalium, Gelatine und ammoniakalisches Silbernitrat (ungefähr wie bei der Methode des Verf., s. unten), und setzte dann auf je 100 ccm Emulsion etwa 3 g Kaliumbichromat zu. Diese Operation, sowie das Ueberziehen der Platten nahm er am Tageslichte vor. Die mit der ungewaschenen Emulsion überzogenen Platten sollen erst empfindlich werden, wenn man sie mit Wasser wäscht[4]). Der Verfasser fand jedoch diesen Process nicht sicher. Brown empfahl, der schwach sauren Emulsion nach dem Sieden $^3/_4$ Proc. Kaliumbichromat zuzusetzen, dann erstarren lassen und waschen, die Emulsion arbeitet dann sehr klar[5]).

In ammoniakalischer Lösung wirken die chromsauren Salze viel geringer als bei Gegenwart von Säuren; selbst eine Spur Salzsäure bringt die schleierwidrige Kraft des doppelt chromsauren Kali zur Geltung.

Audra[6]) fügt zu der gekochten (neutralen oder schwach sauren) Emulsion 20 ccm doppelt chromsaure Kalilösung (1 : 50) auf je 500 ccm flüssiger Emulsion, um

1) Abney, Photography with Emulsion. 1882. S. 229 u. 239.

2) Phot. Corresp. 1882. S. 46.

3) Phot. Archiv. 1876. S. 121.

4) Phot. Archiv. 1882. S. 137; aus Phot. News.

5) Phot. News. 1882. S. 297; Phot. Wochenbl. 1882. S. 207. Brown arbeitete nicht am Tageslicht, sondern in der Dunkelkammer.

6) Phot. Corresp. 1882. S. 303.

den etwa vorhandenen Schleier zu zerstören, schüttelt und lässt erkalten; hierauf wird gewaschen. Burton setzte 1 Theil chromsaures Kali zu 500 Theilen gekochter Emulsion, ohne einen Empfindlichkeitsverlust zu beobachten[1]).

Alle diese Methoden haben wenig Eingang in die Praxis gefunden. Am meisten hat noch das Waschen der erstarrten Emulsion in einer Lösung von doppelt chromsaurem Kali Anwendung gefunden[2]). Man gibt in das erste Waschwasser ungefähr $^1/_2$ Proc. dieses Salzes und lässt die erstarrte und zerkleinerte Emulsion (saure Koch-Emulsion) durch eine Stunde darin liegen, wonach man in fliessendem Wasser wie gewöhnlich wäscht.

Wird eine fertige, gewaschene Bromsilber-Gelatine mit oxydirenden Substanzen, wie Kaliumbichromat, versetzt und ohne dieselben auszuwaschen exponirt, so sinkt die Empfindlichkeit bedeutend (Abney). Sobald das Kaliumbichromat ausgewaschen wird, ist mitunter wohl ein Empfindlichkeitsverlust gegenüber einer gewöhnlichen Emulsion zu bemerken[3]), häufig aber nicht.

Kaliumbichromat zerstört eine schwache Lichtwirkung und schwache Schleier[4]). Man kann sogar eine schleierige Gelatine-Emulsion restauriren, wenn man nach Abney's Vorschlag dieselbe durch ein grobmaschiges Gewebe (Canevas) in eine ungefähr $^1/_2$- bis zweiprocentige Lösung von Kaliumbichromat presst, darin durch 2 bis 5 Stunden liegen lässt und eine Stunde oder länger mit Wasser wäscht, um das anhaftende Chromat zu entfernen. Wird letzteres nicht gut ausgewaschen, so sinkt die Empfindlichkeit der Emulsion um $^1/_3$. Durch Zusatz von 1 bis 3 Proc. Bichromat zu der Emulsion kann man gut die durch zu langes Kochen entstandenen Schleier zerstören. Jedoch wird der Schleier nur dann gut zerstört, wenn etwas Alaun zugegen war (Ammoniak hemmt die Wirkung).

Werden schleierige Gelatineplatten in zweiprocentige Kaliumbichromatlösung getaucht, so vermindert sich der Schleier, aber die Platten, selbst wenn sie sehr gut gewaschen sind, werden unempfindlicher; klar arbeitende Platten, ebenso behandelt, verlieren gleichfalls etwas von ihrer Empfindlichkeit. Stark schleierige Platten werden nicht gänzlich vom Schleier befreit.

Viel energischer schleierzerstörend, als eine reine Lösung von Kaliumbichromat, wirkt eine mit Mineralsäuren angesäuerte. Unter diesen wirkt besonders günstig die Salzsäure, wie Eder im April 1881 publicirte[5]) (nämlich 1 Kaliumbichromat, 3 Salzsäure und 150 Wasser).

---

1) Phot. Mitth. Bd. 20, S. 6.

2) Zuerst in die Praxis von Wilson 1881 eingeführt (Phot. Archiv. 1881. S. 145).

3) Eder und Pizzighelli, Phot. Corresp. 1880.

4) Diese Angabe war z. B. schon in der 4. Aufl. dieses Werkes S. 69 vom Verfasser gemacht. — Auch Vidal fand später, dass Bichromate das latente Lichtbild nicht zu zerstören, wohl aber zu schwächen vermögen. Ueberexponirte Platten geben durch Baden in schwachen Bichromatbädern, Waschen und Entwickeln gute Negative (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 367).

5) Phot. Archiv. 1881. S. 109.

Eine eigenthümliche katalytische Wirkung übt feinzertheiltes metallisches Silber auf Ammoniumbichromat und andere Bichromate; es bildet sich Chromoxyd (resp. chromsaures Chromoxyd). Taucht man ein mit Eisenoxalat entwickeltes, dann fixirtes und gewaschenes Gelatine-Negativ während kurzer Zeit in eine 20 procentige Lösung von Ammoniumbichromat, so reducirt das Silberbild das Chromat zu Chromoxyd, welches die Gelatine an allen Bildstellen unlöslich macht. Die Bilder zeigen nach dem Waschen ein starkes Relief; die Bildstellen nehmen (wie Lichtdruckplatten) fette Farbe an und lassen sich wie Pigmentdrucke mit warmem Wasser entwickeln (Farmer, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 67 und 1895. S. 419).

27. Wird zu einer mit etwas Salzsäure angesäuerten Emulsion etwas **chlorsaures Kali** gegeben, so entwickeln sich während des Kochens Spuren von Chlor, welche klar halten, aber der Empfindlichkeit nichts weniger als förderlich sind.

28. Chlorsäure hatte Debenham der ammoniakalischen Emulsion als Mittel gegen Grünschleier zugesetzt; Cowan fand, dass Chlorsäure die Empfindlichkeit etwas herabdrücke, aber klare Schatten gebe, Henderson erklärte sie für nutzlos. Nach Burton bewirken 3 Tropfen Chlorsäure auf je 7 g Silbernitrat beim sauren Kochprocesse grosse Klarheit neben guter Empfindlichkeit (Phot. Corresp. 1885. S. 178).

29. Rothes Blutlaugensalz wirkt ziemlich ähnlich dem Kupferchlorid. Es ist in der flüssigen Emulsion nur mit Vorsicht anzuwenden, weil es mit der Zeit den Leim unlöslich macht.

30. Alaun während der Emulsification in grosser Menge zugesetzt, macht die Emulsion weniger empfindlich; die Bilder lassen sich klar, aber nicht kräftig entwickeln (für den Silberoxydammoniak-Process).

31. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak als Zusatz, welcher das Reifen der Emulsion bei der Darstellung beschleunigt, s. S. 60.

32. Triäthylamin s. S. 28.

33. Kohlensaures Natron. Macht man eine gewaschene Gelatine-Emulsion durch Zusatz von Soda bleibend alkalisch, so wird sie dadurch empfindlicher, was Verfasser schon im April 1880 veröffentlichte[1]); ähnlich wirkt kohlensaures Kali oder Ammoniak. Jastrembski fand später, dass die Empfindlichkeit durch Soda sogar um das Vierfache gesteigert werde, wenn man auf 1 Liter Emulsion 5 g Soda zusetzt. Jedoch leidet durch eine so grosse Menge Soda die Festigkeit der Schicht.

Schon eine geringe Menge Soda (z. B. 0,1 g kryst. Soda pro 1000 ccm Emulsion) bewirkt, dass Platten empfindlicher werden und mehr Details

1) Vergl. Phot. Corresp. 1881. S. 204.

in den Schatten geben, ohne dass die Gelatine angegriffen wird (Plener in Eder's Jahrbuch f. Phot. 1887. S. 200). Vergl. weiter unten Capitel „Nachreifen".

Pottasche, basische Phosphate oder andere alkalische Salze wirken ähnlich.

34. Aetzkali. Stosch rühmt die sensibilisirende Wirkung des Aetzkali. Er löste $1^1/_2$ bis 3 g Aetzkali in 100 ccm Alkohol (87 bis 90 Grad), badete darin die Platten durch 4 bis 5 Minuten und trocknete sie. Dadurch war die Empfindlichkeit auf das Vierfache gestiegen[1]).

35. Citronensaures Kali wirkt beim Reifen des Bromsilbers während der Emulsification (in der Wärme) wenig; das Ammoniaksalz dagegen stark als Verzögerer (Wellington[2]).

Citronensaures Ammoniak wirkt beim Silberoxydammoniak-Processe schleierwidrig und kann mit Vortheil verwendet werden (s. S. 12).

36. Salpetersaures Ammoniak wird wohl nie absichtlich zugesetzt, bildet sich aber bei der Doppelzersetzung von Silbernitrat und Bromammonium. Bei grosser Concentration hindert es das feste Erstarren der Gallerte, nach dem Auswaschen des Salzes erlangt die Gallerte wieder ihr Erstarrungsvermögen (H. W. Vogel).

37. Schwefligsaures Natron in der Emulsion (bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniak) reducirt das Bromsilber und scheidet metallisches Silber an den Wänden spiegelglänzend ab[3]). Auch soll Grünschleier entstehen[4]). Nach anderen Angaben soll ein Zusatz von Natriumsulfit zur fertigen Emulsion vor dem Giessen die Emulsion empfindlicher machen und die Platten beim Entwickeln klar halten.

Bromsilber-Gelatineplatten, welche mit Natriumsulfit gebadet und dann getrocknet sind, schwärzen sich im Lichte rascher und geben auch in der Camera mit Entwicklung sehr dichte Bilder (Redding[5]).

38. Salpetrigsaures Kali (Kaliumnitrit) in der fertigen Emulsion wirkt nach Abney[6]) der Solarisation entgegen.

39. Arsenigsaures Natron wendete Maddox in seinen ersten (nicht in der Wärme digerirten) Emulsionen an; es soll die Farbe der Negative dunkler machen.

---

1) Phot. Mitth. 1882. Bd. 18, S. 271.
2) Phot. News. 1884. S. 79.
3) Wellington (Phot. News. 1885. S. 223).
4) Henderson (Phot. News. 1885. S. 224).
5) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1891. S. 455.
6) Phot. Mitth. 1879. Bd. 15, S. 304.

40. Harnstoff soll nach Scheers[1]) als Zusatz bei der Darstellung ammoniakalischer Emulsion die Wirkung des Ammoniaks mässigen und regelmässiger machen. In gewaschener Emulsion soll das Reifen in der Kälte begünstigt werden.

41. Gallussäure, welche im Collodion-Trockenprocesse so vortheilhaft wirkt, steigert nicht die Intensität der Gelatine-Emulsion und bietet nach Davis[2]) keine Vortheile.

42. Tannin wurde als gerbender Zusatz gegen Ablösen der Schicht vorgeschlagen[3]), dürfte aber kaum verwendet werden.

Wenn diese Substanzen in der Emulsion vorhanden sind, darf sie niemals alkalisch reagiren, sonst entsteht Schleier.

43. Hydrochinon wurde als Zusatz zu Bromsilber-Gelatineplatten empfohlen, und Biering in Odense brachte so präparirte Platten in den Handel (Phot. Archiv. 1886. S. 230; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1887. S. 298). In der That scheint Hydrochinon mit Zusatz von Natriumsulfit die Haltbarkeit nicht zu schädigen, indem sich solche Platten bei Biering's Versuchen über ein Jahr hielten (Phot. Archiv. 1888. S. 121; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1889. S. 381). — Aehnlich verhalten sich andere haltbare Entwicklersubstanzen.

44. Pyrogallol. Burton Jones setzte der Emulsion $^1/_{300}$ ihres Gewichtes Pyrogallol zu, um ihre Empfindlichkeit zu steigern[4]), was aber H. W. Vogel bei gewöhnlicher Gelatine-Emulsion als nutzlos erklärt[5]), während Collodion-Gelatine dadurch fast doppelt so empfindlich wurde[6]).

Jedoch sollen englische Plattenfabrikanten Pyrogallol zusetzen, um das Ablösen der Schicht zu hindern, weil sie gerbend wirkt. Beachtenswerth ist aber die Mittheilung Dr. Stolze's im Photographischen Wochenblatt 1885, S. 318 und 327, nach welcher man die Bromsilber-Gelatine mit Pyrogallol und Natriumsulfit versetzen kann; trocknet und belichtet man diese Platten, so entwickeln sie sich in blosser Sodalösung. Es wäre somit möglich, dass der Fabrikant die Emulsion gleich bei der Zubereitung mit der nöthigen Menge Pyrogallol versetzt, was eine grosse Ersparniss und Bequemlichkeit für reisende Photographen wäre. Ausserdem soll nach Meydenbauer (daselbst 1886. S. 74) die Empfindlichkeit der Platten durch diesen Zusatz gesteigert werden. Ueber die Haltbarkeit solcher Emulsionen liegen keine längeren Beobachtungen

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 475.

2) Phot. News. 1884. S. 350.

3) Jarman löst 1 Theil Tannin in 10 Theilen Alkohol und fügt 2 bis $2^1/_4$ ccm dieser Lösung zu 600 ccm Emulsion. (Yearbook of Photography for 1882. S. 137; Phot. Corresp. 1882. S. 64.)

4) Phot. Mitth. 1880. Bd. 16, S. 280.

5) Phot. Mitth. 1880. Bd. 16, S. 280.

6) Phot. Mitth. 1882. Bd. 18, S. 303.

vor, da erst eine Beobachtung von über sechswöchentlicher Dauer stattfand (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1887. S. 304).

45. Farbstoffe. Bei Gelatine-Emulsion wird durch den Zusatz von Farbstoffen häufig die Empfindlichkeit des Bromsilbers für gewisse Farben des Spectrums gesteigert, und dieses Verhalten dient dazu, die Platten für gewisse Farben (Grün, Gelb, Roth) empfindlicher zu machen, für welche die gewöhnliche Emulsion sehr unempfindlich ist. Darauf gründet sich die Herstellung „orthochromatischer“ oder „isochromatischer“ Platten, und die Wirkung der einzelnen Farbstoffe ist in einem speciellen Capitel (Wirkung des Sonnenspectrums) und ferner bei der Herstellung orthochromatischer Platten beschrieben.

FÜNFZEHNTES CAPITEL.

ÜBER DIE WIRKUNG DES SONNENSPECTRUMS AUF VERSCHIEDENE EMULSIONEN UND DER EINFLUSS VON FARBSTOFFEN UND ANDEREN ZUSÄTZEN AUF DIE FARBENEMPFINDLICHKEIT VON GELATINEPLATTEN.

Die Wirkung des Sonnenspectrums auf die verschiedenen Silber-Emulsionen hat praktische Bedeutung, weil bei diesen Untersuchungen allein die Wirkung der Farbe klar und rein zu Tage tritt. Ueber die Ausführung und die Apparate wurde im I. Bd., 1. Abth. (2. Aufl.) dieses Werkes gesprochen.

I. Wirkung des Sonnenspectrums auf Brom- und Chlorsilber-Gelatine ohne Entwicklung.

Belichtet man Bromsilber und Chlorsilber-Gelatine-Emulsion im Sonnenspectrum, bis es sich bräunt (ohne Benutzung eines Entwicklers), so zeigt sich (bei Anwendung von Glasprismen) folgendes:

Unreifes Bromsilber, sowie hochempfindliches, zeigt im Allgemeinen denselben Verlauf der Zersetzung im Spectrum, wie dies auf S. 142 bezüglich des Bildes mit Anwendung eines Entwicklers beschrieben wurde; nur muss man viel länger belichten. Bei hochempfindlichem Bromsilber erstreckt sich dann eine schwache Wirkung bis ins Roth (Abney).

Chlorsilber-Gelatine (ohne Entwicklung) wird am stärksten an der Grenze des Violett ins Ultraviolett afficirt, ähnlich wie dies beim Entwicklungsprocesse (S. 143) der Fall ist.

Während bei reinem Chlorsilber die Wirkung des Spectrums gegen Blau sehr rasch auf Null herabsinkt, macht eine Beimengung von citronensaurem Silberoxyd das Chlorsilber viel empfindlicher für Blau, Grün und Gelb. Ein Gemisch von Chlorsilber und citronensaurem Silberoxyd wird deshalb von einer grösseren Anzahl verschiedenartiger Lichtstrahlen afficirt, was für Copirprocesse günstig ist. In der That finden solche Gemische im Copirprocesse auf Glas etc. Anwendung. [Vergl. hierüber I. Bd., 1. Abth. (2. Aufl.), S. 241 und IV. Bd. (2. Aufl.), S. 42.]

II. Bromsilber in Form von Gelatine-Emulsion mit Entwicklung.

Bromsilber verhält sich gegen das Sonnenspectrum verschieden, je nachdem es in Collodion oder Gelatine emulsificirt ist, worauf schon im I. Bd., 1. Abth. (2. Aufl.) dieses Werkes S. 241 aufmerksam gemacht und die Curve der Spectralwirkung abgedruckt wurde. Aehnliche Verschiedenheit zeigt Chlor- und Jodsilber, je nachdem es in der einen oder der andern Substanz emulsificirt ist.

H. W. Vogel[1]) hob hervor:

1. Bromsilber-Collodion zeigt das Maximum der Empfindlichkeit immer bei *G* (Wellenlänge 410 bis 438).

2. Bromsilber-Gelatine, gleichviel ob in der Kälte oder in der Wärme gebildet, gleichviel ob gekocht oder nicht gekocht, digerirt oder nicht digerirt, zeigt das Maximum der Empfindlichkeit im Hellblau (Wellenlänge 450; Schwankungen von 420 bis 460[2]). Kochen, Digeriren oder Behandeln mit Ammoniak hat bei der Bromsilber-Gelatine nur die Folge, dass die Empfindlichkeit für die übrigen Farbenstrahlen Violett, Ultraviolett und für Grün und Roth erheblich wächst (für die schwach brechbaren Strahlen in mässigem Grade).

3. Das sogenannte grüne Bromsilber, welches man in Collodion-Emulsion durch Zusatz von Ammoniak erhält, ist mit dem grünen Bromsilber der gereiften Emulsion nicht identisch, sondern hat das Maximum der Empfindlichkeit wie 1.

4. Chlorsilber-Collodion zeigt das Maximum der Empfindlichkeit um die beiden Fraunhofer'schen *H*- und *K*-Linien (Wellenlänge 309 bis 403).

Mit Rücksicht darauf, dass die Bezeichnung des Bromsilbers nach der Farbe (weiss oder grün etc., s. Cap. II u. VI) keinen sicheren Anhaltspunkt über seine wahre Natur gewährt, zumal schon Ueberschuss von Bromalkali oder Silbernitrat die Farbe beeinflusst, nennt Vogel das Bromsilber in der Gelatine-Emulsion nach der Stelle seiner stärksten Empfindlichkeit für das Spectrum blauempfindliches Bromsilber, und das der Collodion-Emulsion indigoempfindliches Bromsilber.

Uns interessirt hier zunächst die Bromsilber-Gelatine-Emulsion, deren Verhalten in ihren verschiedenen Reifungsstadien gegen das Sonnenspectrum Eder in einer grösseren Abhandlung („Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien", 4. December 1884, Bd. 90, Abth. II, Decemberheft) genau beschreibt[3]).

Mischt man Silbernitratlösung mit überschüssigem Bromammonium bei Gegenwart von Gelatine, so bildet sich „feinzertheiltes pulveriges Bromsilber", welches in der Durchsicht roth erscheint. Mit dieser

---

1) Phot. Mitth. 1882. Bd. 19, S. 33, 94 u. 108.

2) Nach O. Lohse liegt das Maximum der Wirkung des Sonnenspectrums (Glasspectrograph) auf Bromsilber-Gelatineplatten zwischen $\lambda = 440$ bis 430; im Cyanblau (nächst *F*) bei $\lambda = 470$ ist nur mehr $^1/_4$ dieser Wirkung vorhanden, bei $\lambda = 452$ aber schon $^3/_4$ derselben (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 271).

3) Abgedruckt auch in Phot. Corresp. 1885.

Emulsion[1]) überzogene und getrocknete Platten zeigen nach kurzer Exposition an das Sonnenspectrum (Spectralapparat mit Glasprismen) und Entwicklung mit Eisenoxalat oder alkalischem Pyrogallol eine Wirkung von Violett bis Blaugrün (*H* bis nahe zu *F*) mit dem Maximum der Wirkung von $G\,{}^1\!/_3\,F$[2]), also ungefähr bei $\lambda = 440$. Bei längerer Belichtung schreitet die Wirkung beiderseits (bis *M* und *E*) vor. Die

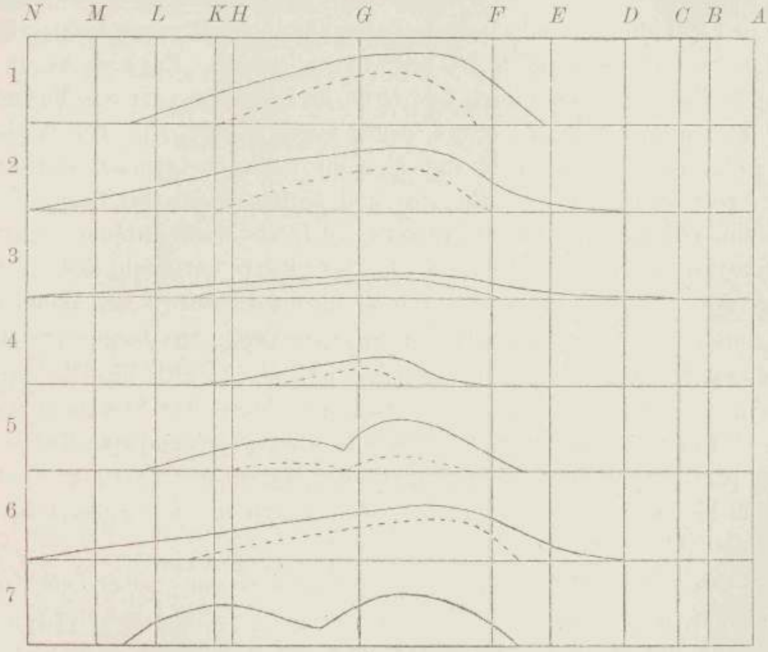


Fig. 4.

1 bis 3 Spectrumbild auf verschiedenen Modificationen des Bromsilbers. — 4 auf Jodsilber-Gelatine. — 5 auf gemischter Jodsilber-Gelatine und Bromsilber-Gelatine. — 6 auf zusammendigerirtem Jodbromsilber. — 7 auf gemischtem Jodsilber und Chlorsilber-Gelatine.

Curve 1 (Fig. 4) gibt ein Bild von den Intensitätsverhältnissen der Wirkung des Spectrums, bezogen auf die Fraunhofer'schen Linien (die punktirte

1) Folgender Vorgang zur Herstellung solcher Emulsion erweist sich als praktisch: 30 g Silbernitrat werden in 250 ccm Wasser gelöst und soviel Ammoniak zugesetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder klar auflöst. Andererseits werden 20 g Bromammonium und 30 bis 45 g Gelatine (harte Gelatine für Emulsionen von der Gelatinefabrik in Winterthur) in der Wärme gelöst und hierauf beide Lösungen bei 30 bis 35 Grad C. gemischt, indem man die Silberlösung in kleinen Portionen in die Bromsalzlösung einträgt und heftig schüttelt. Die Emulsion wird dann in eine flache Schale (welche in kaltem Wasser steht) gegossen, nach dem Erstarren in kleine Stücke zerschnitten und mit Wasser gewaschen.

2) Das heisst ein Drittel der Distanz der Fraunhofer'schen Linie von *G* nach *F*.

Linie die Schwärzung nach kurzer, die voll ausgezogene nach langer Belichtung).

Digerirt man die oben erwähnte ammoniakalische Emulsion bei 30 bis 40 Grad C. durch eine halbe Stunde, oder kocht sie, falls man das Ammoniak wegliess und die Reaction sauer war, eine halbe Stunde, so geht das Bromsilber in die „feinzertheilte körnige Modification“ über; das Korn des Bromsilbers vergrössert sich hierbei, lässt in dünner Schicht blaues Licht durch, und die Gesammtempfindlichkeit gegen weisses Licht steigt, was bereits auf S. 53 beschrieben wurde. Zugleich rückt die Empfindlichkeit gegen Violett und Grün im Spectrum vor; das Maximum der Empfindlichkeit geht etwas weiter gegen F ($G\,^1/_2\,F$). Die Wirkung erscheint aber zwischen G und F nicht mehr so intensiv; die Curve der Spectralwirkung verflacht sich und erstreckt sich bei längerer Exposition einerseits bis N, andererseits bis D und darüber hinaus (Curve 2 mit kurzer und längerer Exposition). Diese Curve entspricht dem spectrographischen Verhalten der meisten Trockenplattensorten des Handels.

Bei einer drei- bis zehnmal längeren Digestion als zur Erzielung des erwähnten Resultates nothwendig ist, nähert sich das Bromsilber der Zersetzung; zugleich ändert sich die Curve der Spectralwirkung. Sie verflacht sich immer mehr, liefert kein scharf erkennbares Maximum; dem photographischen Bilde mangelt die Intensität. Es steigt die Empfindlichkeit gegen weisses Licht, sowie gegen die weniger brechbaren Strahlen (Curve 3).

Curve 3 entsteht bei längerer Digestion der soeben erwähnten Emulsion, aber noch sicherer, wenn man den Gelatinegehalt der Flüssigkeit während der Digestion sehr vermindert, z. B. auf $^1/_2$ Proc. von der Flüssigkeit, und erst nach beendigter Digestion noch Gelatine zusetzt. Aehnliche Resultate liefert auch die unter dem Namen „Henderson's kalte Emulsion“ bekannte Darstellungsmethode. Die Gesammtempfindlichkeit solcher Emulsionen ist sehr gross, die Wiedergabe der Details in den schwach erleuchteten Stellen gut, dagegen verschwimmen die hellen Lichter[1]) (Eder).

---

1) Photometrische Versuche in einem Scalenphotometer zeigen, dass solche Bromsilber-Gelatineschichten schon nach sehr kurzer Belichtung ein photographisches entwicklungsfähiges Bild geben, jedoch steigt die Intensität des Bildes nicht proportional mit der Lichtwirkung, sondern erreicht bald ein Maximum, welches bei stärkerer Lichtwirkung nicht überschritten werden kann. Es mangelt deshalb solchen Bildern die Plastik in den hell erleuchteten Partien. — Diese in der 4. Aufl. (1890. S. 151, Fussnote) mitgetheilte Beobachtung lässt sich präciser ausdrücken, wenn man den Begriff der „charakteristischen Curve“ heranzieht. Man kann nämlich mit Bestimmtheit sagen, dass die charakteristische Curve nicht nur durch die Hervorrufung etc.,

Diese Angaben beziehen sich auf Glasspectrographen und Sonnenlicht und sind mit den üblichen Methoden der Photographie (Benutzung von Glaslinsen) vollkommen in Einklang zu bringen.

Benutzt man Bergkrystall- (Quarz), Flussspath- oder Kalkspathlinsen und Prismen (vergl. Bd. I, Abth. 1 dieses „Handbuchs"), welche für Ultraviolett weitaus durchlässiger sind als Glas[1]), so erstreckt sich die Wirkung des Spectrums vom Blaugrün mit grosser Gleichmässigkeit bis ins äusserste Ultraviolett (bis $\lambda = 2200$ oder 2000); ebenso verhalten sich Concavgitter[2]). Für Ultraviolett sehr kurzer Wellenlänge (λ kleiner als 2000) sind gewöhnliche Bromsilber-Gelatineplatten schlecht brauchbar, weil die Gelatineschicht dasselbe zu sehr absorbirt und den Zutritt zum Bromsilber hindert (Schumann). Reines Bromsilber aber ist für Strahlen kürzester Wellenlänge sehr empfindlich (s. S. 22).

Auch absorbirt die atmosphärische Luft das kurzwellige Licht, so dass man mit gewöhnlichen Gelatineplatten an der Luft nur das Ultraviolett höchstens bis $\lambda > 1850$ photographiren kann[3]). Für kürzere Wellenlängen muss man ultraviolettempfindliches Bromsilber (s. S. 22) und Vacuumspectrographen (nach Schumann) benutzen.

III. Jodsilber in Form von Gelatine-Emulsion mit Entwicklung.

Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium gefällt, ist viele hundert Mal weniger lichtempfindlich als Bromsilber. Bei sehr langer Belichtung erhält man nach dem Hervorrufen mit alkalischem Pyrogallol ein schwaches Bild bei G, welches sich noch bei längerer Belichtung bis gegen H und gegen F ausdehnt und ein Maximum bei $G\,^1/_3\,F$ oder $G\,^1/_2\,F$ hat (Curve 4) (Eder). Es ist dagegen für das äusserste Ultraviolett bei $\lambda = 1900$ gut empfindlich (Schumann, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 357).

Wird fertige gewaschene Bromsilber-Gelatine mit 10 bis 50 Proc. gewaschener Jodsilber-Gelatine gemischt, so sinkt die Empfindlichkeit

sondern auch durch die Modification des der Emulsion incorporirten Bromsilbers beeinflusst wird, und dass das Verhalten im Spectrographen auch damit zusammenhängt.

1) Durchlässigkeit verschiedener Glassorten verglichen mit Quarz s. Eder und Valenta (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 310); ferner H. C. Vogel (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 279).

2) Vergl. Bd. I, Abth. 1 dieses „Handbuchs".

3) Vergl. Eder und Valenta, Normalspectren einiger Elemente zur Wellenlängen-Bestimmung im äussersten Ultraviolett. (Denkschriften d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1899. Bd. 68.)

des Gemisches um etwas gegen weisses Licht und die Intensität des Bildes vermindert sich meistens stark, dagegen wächst die Klarheit, und die Platten neigen weniger zur Bildung von Lichthöfen. Im Spectrum erscheinen dann zwei Maxima: Eines zwischen *G* und *H*, worauf ein Minimum folgt[1]), und ein anderes Maximum (meistens stärkeres) zwischen *G* und *F*, welch' letzteres durch das Jodsilber bewirkt wird. Dadurch wird eine aus Jodsilber- und Bromsilber-Gelatine gemischte Emulsion quantitativ empfindlicher im Blau als reine gereifte Bromsilber-Gelatine, deren Spectrumbild in Curve 2 und 3 repräsentirt wird. Curve 5 (Fig. 4) kommt dem fertigen gemischten Jodsilber und Bromsilber in Form von Gelatine-Emulsion zu; die Ausdehnung der Curve nach Ultraviolett und Grün liegt gewöhnlich zwischen Curve 1 und 2.

Während dieses von Abney gefundene Verhalten von gemischtem Jodsilber und Bromsilber übereinstimmend anerkannt wurde und auch bei Eder's Versuchen, wie erwähnt, deutlich zum Vorscheine kam, blieb die Frage zu entscheiden, ob bei langer Digestion solcher Emulsion diese beiden Maxima aufrecht erhalten bleiben oder in einander übergehen, wie Schumann angegeben hatte, was von anderer Seite angezweifelt wurde.

Bei Eder's Versuchen gingen thatsächlich die getrennten Maxima von Brom- und Jodsilber bei halb- bis einstündigem Erwärmen in ein einziges über, desgleichen, wenn Silbernitrat zu einem Gemische von Jodkalium und Bromkalium gegeben wurde, so dass die Fällung und nachfolgende Digestion von Jod- und Bromsilber gleichzeitig erfolgte. Die Empfindlichkeit einer solchen Emulsion gegen die weniger brechbaren Strahlen war grösser als die von reiner Bromsilber-Emulsion, und das Maximum der Wirkung war etwas gegen *F* vorgeschoben, und eine deutliche Wirkung erstreckt sich noch über *F*, so dass sich die Richtigkeit der Schumann'schen Angaben vollkommen bestätigt. Die Curve 8 zeigt das Verhalten von Jodbromsilber. Am günstigsten wirkte ein Gemisch von 1 Mol. Jodsilber auf 8 bis 20 Mol. Bromsilber. Wenn auch die jodsilberreicheren Emulsionen empfindlicher gegen Grün sind, so geben doch die jodsilberärmeren kräftigere, hübschere Bilder, z. B. sobald das Bromsilber nicht mehr als 5 Proc. Jodsilber enthält.

Das photographische Verhalten von Jodbromsilber-Emulsionen drängt die Vermuthung auf, dass sich eine Art Doppelverbindung von Jod- und Bromsilber bildet, was nicht unmöglich erscheint, da ja auch ein Gemisch von Chlor- und Jodsilber zu gleichen Molecülen eine auffallende Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigt (s. S. 17).

---

1) Dieses Minimum tritt auch auf, wenn man zu reiner Bromsilber-Gelatine etwas Jodkalium hinzufügt und damit Platten übergiesst, ohne lange zu digeriren.

IV. Chlorsilber in Form von Gelatine-Emulsion mit Entwicklung.

Chlorsilber-Gelatine (mit Ferrocitrat-Entwickler oder Ferrooxalat und Bromkalium entwickelt) ist weniger empfindlich gegen weisses Licht als Bromsilber. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt weiter gegen Violett, resp. Ultraviolett, als bei Jod- und Bromsilber. Fig. 5, Curve 8 zeigt das Spectrumbild auf Chlorsilber-Gelatine im Glasspectrographen. (Vergl. Bd. I, Abth. 1 (2. Aufl.), S. 220 u. 247 dieses „Handbuchs".) Das Maximum liegt an der Grenze des sichtbaren Violett und des Ultraviolett bei *KH*; die Wirkung reicht bis *N* und *F* (bei kurzer Belichtung nur bis *L* und *G*). Chlorsilber- und 10 bis 30 Proc. Jodsilber-Gelatine-Emulsion geben zwei getrennt erkennbare Maxima: Eins bei *H* (dem Chlorsilber angehörig), das andere bei $G\,{}^1/_2\,F$ (dem Jodsilber angehörig), wie Curve 7, Fig. 4 zeigt. Beim Digeriren oder Kochen solcher Emulsionen gleichen sich die beiden Maxima ähnlich wie beim

Fig. 5.
Spectrumbild auf Chlorsilber-Gelatine.

Jodbromsilber aus, allerdings schwieriger. Chlorjod-Emulsion verträgt stärkere Entwickler, ohne verschleierte Bilder zu geben, als Chlorsilber-Emulsion, und die Lichtempfindlichkeit nähert sich mehr jener des Bromsilbers, ohne das letztere zu erreichen.

Bromchlorsilber gibt ein Spectrumbild, welches der Combination beider entspricht. Auf Jodbromchlorsilber erhält man ein Spectrum, das ähnlich dem des Jodchlor oder Jodbrom ist, aber etwas weiter gegen Roth reicht.

V. Einfluss ungefärbter Substanzen auf die Farbenempfindlichkeit der Bromsilber-Gelatine.

Badet man Bromsilber-Gelatineplatten durch einige Minuten in verdünntem Ammoniak (z. B. 2 ccm Salmiakgeist mit 100 ccm Wasser) und trocknet, so erscheinen die Platten ungefähr zweimal empfindlicher gegen weisses Licht und geben intensivere Bilder. Gegen das Sonnenspectrum erweisen sich solche Platten im Allgemeinen empfindlicher, ohne dass eine Vermehrung der Empfindlichkeit gegen einzelne Farbengattungen besonders hervortreten würde. Die Wirkung des Ammoniaks, welches sich während des Trocknens verflüchtigt, kann nur auf eine moleculare Aenderung des Bromsilbers zurückzuführen sein (vergl. S. 13).

Ammoniak wirkt übrigens auch auf die Wirkung von Farbstoffen als Farbensensibilisatoren günstig (s. unten).

Badet man Bromsilber-Gelatineplatten in schwachen Silbernitratlösungen (s. S. 50) und prüft sie im Spectrographen, so kann man zunächst eine Vermehrung der Gesammtempfindlichkeit beobachten; bei genauerer Betrachtung aber findet man, dass auch die relative Empfindlichkeit gegen die weniger brechbaren Strahlen etwas gestiegen ist. Viele Farbstoffe (namentlich Eosinfarben u. A., welche organische Silberverbindungen geben, resp. mit Silbernitrat sich nicht zersetzen) sind bei Gegenwart von Spuren Silbernitrat als Farbensensibilisatoren kräftiger wirksam (Eder, Dec. 1885; später zur Fabrikation von Eosinsilberplatten von Vogel und Obernetter benutzt).

Die als Gelbrothsensibilisatoren von Barlett empfohlene Stechapfeltinctur, sowie das von Schiendl empfohlene Salicin, welche farblos erscheinen, sind als Sensibilisatoren nichts werth (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 382).

VI. Einwirkung von Farbstoffen als optische Sensibilisatoren auf Bromsilber-Gelatine bezüglich der Steigerung der Lichtempfindlichkeit gegenüber grünen, gelben und rothen Strahlen.

Obwohl Bromsilber bei langer Belichtung eine Wirkung im Spectralgelb und darüber hinaus zeigt, ist sie doch so gering, dass die damit erhaltenen Bilder dünn und verschwommen sind. Prof. H. W. Vogel entdeckte im Jahre 1873 die Thatsache, dass beigemengte Farbstoffe das Bromsilber-Collodion für grüne, gelbe und rothe Lichtstrahlen empfindlich machen (sensibilisiren), wenn sie selbe absorbiren[1]. Das Verhalten von Brom-, Chlor- und Jodsilber in Collodion gegen solche „optische Sensibilisatoren" wurde von ihm, sowie Waterhouse, Becquerel u. A. weiter verfolgt[2] und von Ducos du Hauron[3] und Cros[4], sowie Eder u. A. praktisch verwerthet.

Anfangs erzielte man nur mit Collodionschichten Erfolg, weil das Collodion an und für sich für die meisten Farbstoffe indifferent sich verhält und somit die Reaction von Farbstoff auf Bromsilber rein zu Tage treten kann. Die bei diesen damals üblichen Farbensensibilisatoren

1) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1873. S. 1305 u. ff. Jahrgänge; Phot. Mitth. Bd. 9, S. 236 u. ff.

2) Eine vollständige Uebersicht s. Eder's Ausführliches Handbuch der Photographie Bd. I, Abth. I (2. Aufl.), S. 251 und Bd. II (2. Aufl.), S. 442.

3) Phot. Corresp. Bd. 16, S. 193 u. 229; auch Eder's Handbuch der Photographie, Heft 7.

4) Phot. Corresp. Bd. 16, S. 107; auch Eder's Handbuch der Photographie, Heft 7.

erwiesen sich bei Bromsilber-Gelatine anfangs von so zweifelhafter Wirkung, dass H. W. Vogel die Trägheit der Bromsilber-Gelatine gegen optische Sensibilisatoren als Merkmal dieser „Modification" des Bromsilbers ansah, obschon ihm die schwache sensibilisirende Wirkung z. B. von Anilinroth bekannt war. Da traten die Firma Attout (genannt Tailfer) und Clayton mit einem französischen Patente hervor (Brevet 152.645 vom 13. December 1882, resp. 29. März 1883), nach welchem Bromsilber-Gelatine durch Eosin stark gelbempfindlich gemacht wird; sie nannten diese Platten „isochromatisch" und verwendeten sie zum Photographiren von farbigen Geweben etc.

Mit der Untersuchung der Farbensensibilisatoren befassten sich namentlich H. W. Vogel, Schumann und insbesondere die Wiener Photochemiker. Es lieferte von diesen zuerst Eder[1]) systematische Untersuchungen dieser Farbstoffe und des Zusammenhanges ihrer Constitution mit der Sensibilisirung, welche Arbeiten später von ihm in Gemeinschaft mit Valenta[2]), dann von letzterem allein[3]) fortgesetzt wurden und woran sich die Arbeiten von Eberhard, Eckhard, Hinterberger und Ruh[4]) anschlossen.

Soll eine photographische Platte die Farben mit demselben Helligkeitseffect reproduciren, wie sie dem menschlichen Auge erscheint, so soll das Orange (bei C) und Hellblau (bei F) im Sonnenspectrum ungefähr gleich wirken, Gelb (bei D) achtmal und Gelbgrün (bei D) ungefähr zehnmal, Grün (bei E) etwa dreimal stärker als Hellblau wirken, Violett aber nur den zehnten Theil der Wirkung des letzteren haben. Bis jetzt ist kein Verfahren mit Bromsilber-Gelatine beschrieben worden, welches diesen Anforderungen völlig entspricht; wohl aber gelingt es, durch Einschalten von gelben Gläsern oder Farbstoffen das Blau soweit abzuschwächen, dass dann auf gefärbten Bromsilberplatten das Gelbgrün viel kräftiger als Blau und Violett auf der Platte erscheint, wie dies z. B. Fig. 9, Curve 17 (Eosinplatte belichtet durch gelbes Glas) zeigt. Hier fehlt jedoch noch die Wirkung im Roth oder Orange. Für solche Platten, welche durch optische oder chemische Hilfsmittel alle Farben mit demselben Helligkeitseffect (Helligkeitswerth), wie ihn das menschliche Auge empfindet, photographisch wiedergeben, schlug Eder den Namen „orthochromatische Platten" vor, welcher sich neben der Bezeichnung isochromatische oder farbentonrichtige

1) Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1884. 1885. 1886; Phot. Corresp. 1891. S. 313; 1894. S. 457; 1895. S. 92.

2) Phot. Corresp. 1894. S. 227.

3) Phot. Corresp. 1897. S. 129 u. 185; 1898. S. 198 u. 314; 1899.

4) S. Eder's Jahrbücher f. Phot.

Platten eingebürgert hat[1]). Bekanntlich geben die jetzt gebräuchlichen photographischen Platten das Orange und Gelb viel dunkler (fast schwarz) als das Dunkelblau und Violett, welche fast wie Weiss wirken.

Die orthochromatischen Platten des Handels sind meistens für Gelbgrün sensibilisirt, d. h. sie weisen — ausser der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers im Violett bis Blau — eine gesteigerte Empfindlichkeit für Grün bis Gelb (zwischen den Fraunhofer'schen Linien *E* und *D*) auf und gestatten noch die Photographie der Natriumlinie (*D*) mit hinlänglicher Kraft. Diese Platten sind zumeist mit Erythrosin, seltener mit Eosin oder Chinolinroth oder anderen Farbstoffen gefärbt; sie sind zur Aufnahme von Gemälden und farbigen Objecten aller Art, sowie zu Landschaftsaufnahmen im Hochgebirge und zur Wolkenphotographie befriedigend geeignet, trotzdem ihnen die eigentliche Rothempfindlichkeit mangelt. Die meisten orangerothen, sowie auch rothen Pigmente reflectiren so viel Gelb, dass diese Farbencomponente genügt, um eine photographische Wirkung auf solchen Erythrosinplatten hervorzubringen. Reinere rothe Farbstoffe, wie Zinnober, wirken aber auf Erythrosin nur gering: sie erscheinen in der Photographie schwarz. Da solche Farbstellen für gewöhnlich in Gemälden oder dergl. nur vereinzelt vorkommen, so kann man sich durch Retouche helfen. Wird die exacte rein photographische Wiedergabe des Roth verlangt, so muss man andere Sensibilisatoren anwenden, welche wir weiter unten beschreiben wollen. Derartig rothempfindliche Platten bringen Lumière in Lyon in den Handel. Platten, welche zugleich roth-, gelb- und grünempfindlich sind, nennt man panchromatische; sie leisten meistens weniger für jede einzelne Farbe, als die besonders für einzelne Farbenzonen sensibilisirten Platten, welche namentlich für „Dreifarbendruck“ von Bedeutung sind.

VII. Theorie der Wirkung der Sensibilisatoren.

Ueber die Theorie der Wirkung der Farben-Sensibilisatoren wurde bereits im I. Bande (1. Abth.) und II. Bande, S. 36 gesprochen.

Es sei hier in Kürze wiederholt, dass viele (aber nicht alle!) Farbstoffe die Eigenschaft besitzen, in gewisser Verdünnung das Bromsilber (und Chlorsilber, wenig aber das Jodsilber) für jene Strahlen empfindlicher zu machen, welche der Farbstoff oder richtiger das mit dem Farbstoffe gefärbte Bromsilber absorbirt. Diesen Zusammenhang kann man mit dem Spectralapparate constatiren[2]).

Im Absorptionsspectrum des mit Eosin gefärbten und dann durch Centrifugiren gewaschenen Bromsilbers ist deutlich das Absorptionsband des Eosin erkennbar, nur ist dasselbe weiter gegen das rothe Ende des Spectrums verschoben, als dies beim

1) Zu den bereits in der photographischen Praxis eingebürgerten Namen für „orthochromatische“ oder „isochromatische“ oder „farbenempfindliche Platten“ wurden neuerdings noch andere Namen vorgeschlagen, z. B. „orthoskiagraphisch“, „orthophotisch“, „orthoactinisch“. Jedoch fanden die letzteren Namen keinerlei Verbreitung, was uns auch besser erscheint; die allgemein übliche Bezeichnung ist „orthochromatische“ oder „farbenempfindliche Platte“ geblieben.

2) S. Eder, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1884 (auch Phot. Corresp. 1885) und 1886.

reinen Farbstoff oder auch bei einer damit gefärbten Gelatinefolie der Fall ist: Curve *a* in Fig. 6 zeigt diese Verschiebung.

Die Mitte des Absorptionsbandes liegt bei 562 bis 564 $\mu\mu$ Wellenlänge, das ist an der Stelle, wo auch die Mitte der gesteigerten Empfindlichkeit der photographischen Eosin-Bromsilberplatte (= 563 $\mu\mu$) liegt.

Es fällt also die optische Absorption der gelbgrünen Strahlen des Spectrums durch Eosin-Bromsilber mit der Lage des Sensibilisirungsmaximums örtlich zusammen.

Damit ist erstens der Nachweis geliefert, dass das Bromsilber (als gefärbtes Medium gedacht) den Absorptionsstreifen des Farbstoffes sehr stark gegen Roth zu verschiebt, und zweitens wird gezeigt, dass hierbei das Absorptionsmaximum genau an jene Stelle fällt, wo das Sensibilisirungsmaximum liegt.

Rothe Farbstoffe, wie Eosin, Erythrosin, Chinolinroth, Anilinroth, Magdalaroth etc., zeigen in der Regel ein deutliches starkes Absorptionsband im Grün bis Gelb; färbt man damit Bromsilber-Gelatineplatten und prüft deren Farbenempfindlichkeit im Sonnenspectrum, so zeigt sich eine auffallende Steigerung der Empfindlichkeit (Sensibilisirung) im Gelbgrün bis Gelb, mitunter (falls die Farbstoffe violette Nuancen zeigen) bis gegen Orangeroth. Gelbe Farbstoffe, welche blaugrün

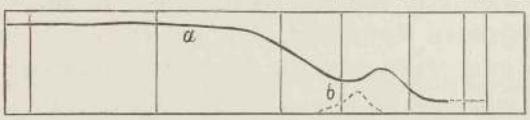


Fig. 6.
a) Absorption des Spectrums durch mit Eosin gefärbtes Bromsilber. — *b*) Absorption durch mit Eosin gefärbte Gelatine.

absorbiren, bewirken häufig Sensibilisirung für Grün; violette Farbstoffe, sowie blaue für Gelb bis Orangeroth, während man unter den grünen Farben Rothsensibilisatoren findet, entsprechend ihren Absorptionsbändern im Roth. Unter den blauschwarzen oder bräunlichen Farbstoffen findet man häufig gleichfalls Roth- und Gelbsensibilisatoren, in der Regel in breiteren Streifen und Bändern. Jedoch gestattet die Farbennuance des Farbstoffes (falls dieser überhaupt als Sensibilisator wirksam ist!) nur einen ganz beiläufigen, keineswegs genauen Rückschluss auf die Lage des Farbenbezirkes, für welchen er die gefärbten Trockenplatten farbenempfindlich macht. Es ist hierfür das Absorptionsspectrum des Farbstoffes (genauer gesagt: des mit dem Farbstoff gefärbten Bromsilbers) maassgebend.

Das Maximum der Farbensensibilisirung liegt ungefähr an derselben Stelle im Spectrum, an welcher das Maximum der Absorption des Farbstoffes sich befindet. Jedoch fallen beide Maxima nicht völlig zusammen, sondern das Sensibilisirungsmaximum ist stets (mit wenig Ausnahmen) etwas mehr gegen das rothe Ende des Spectrums zu ver-

schoben (durchschnittlich um 170 bis 270 Angström'sche Einheiten, Eder). Zeigt der Farbstoff mehrfache Absorptionsbänder, wie dies z. B. beim Chlorophyll, Bleu Coupier, Diazoresorufin, Nigrosin (s. unten) etc. der Fall ist, so weist die damit sensibilisirte Bromsilberplatte analoge Sensibilisirungsbänder auf. Schmale, intensive Absorptionsbänder geben meistens schmale Sensibilisirungsbänder, und breite, verwaschene Bänder verhalten sich analog. Die Lebhaftigkeit der Färbung des Farbstoffes ist ohne entscheidenden Einfluss. Man findet wohl die meisten Farbensensibilisatoren unter den feurigen, brillanten Theerfarbstoffen (z. B. Farbstoffe der Eosinreihe etc.), aber auch schwärzliche, unansehnliche, tintenartige Farbstoffe können vortreffliche Sensibilisatoren sein, wie Eder zuerst bei der Reihe der Indulin- und Nigrosinfarbstoffe gezeigt hatte (1886). Auch die Lichtechtheit oder Unechtheit, die Fluorescenz des Farbstoffes ist ohne Einfluss auf die Sensibilisirung.

Die erste Forderung, welche an jene Farbstoffe zu stellen ist, die auf Silberhaloïdsalze sensibilisirend wirken sollen, ist nach Eder[1]):

„Die Farbstoffe müssen das Bromsilberkorn färben." Ferner: „Die Farbstoffe, welche kräftig sensibilisiren, sind auch alle sogenannte substantive Farbstoffe", d. h. sie färben die Substanzen unmittelbar, und zwar wahrscheinlich durch Molecularattraction.

Daraufhin entwickelte Eder seine Theorie der Sensibilisatoren auf Grund der Molecularvibration der gefärbten Molecüle und machte diese zum Gegenstande der Festrede gelegentlich der Daguerre-Feier der Wiener Photographischen Gesellschaft am 15. October 1889 (Phot. Corresp.).

Die oben erwähnte Anforderung an einen sensibilisirenden Farbstoff war bis dahin wissenschaftlich noch niemals präcisirt worden, sondern man legte den Hauptwerth darauf, dass der Farbstoff Brom chemisch binden soll oder — falls derselbe diese Eigenschaft nicht besitzt — irgend ein anderer „chemischer Sensibilisator" (Bromabsorbirer) zugegen sei. Die vortheilhafte Wirkung der chemischen Sensibilisatoren beim orthochromatischen Verfahren ist anerkannt, aber sie genügt nicht, um einen Farbstoff zum Sensibilisator zu machen, sondern es muss ein Farbstoff in erster Linie das Bromsilberkorn, das Bromsilbermolecul selbst färben, um zur photographischen Wirkung zu gelangen.

Dass diese Theorie mit der Praxis zusammenhängt, ergibt sich aus den späteren Untersuchungen anderer Forscher; insbesondere lieferten Baron Hübl's neuere Experimental-Untersuchungen (s. Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894) Resultate, welche eine Bestätigung der von Eder im Jahre 1884 ausgesprochenen Ansichten ergaben.

VIII. Quantität des zugesetzten Farbstoffes.

Um sensibilisirende Wirkungen durch Farbstoffzusatz zur Bromsilber-Gelatine zu erzielen, ist die richtige Concentration des Farb-

1) Zuerst ausgesprochen Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1884; und später Phot. Corresp. 1894. S. 457.

stoffes das erste Erforderniss des Gelingens. Zuviel drückt die Gesammtempfindlichkeit herab, indem allzu dicke Farbstoffschichten über dem Bromsilber den Zutritt des Lichtes zu sehr hemmen; oft verwischen sich dann die Maximalwirkungen[1]). Zu wenig Farbstoff lässt die Wirkungen des optischen Sensibilisators zu sehr hinter die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers zurücktreten.

Die beste Concentration ist je nach der Natur des Farbstoffes verschieden. Man versuche am besten zuerst einen Zusatz von 2 bis 4 mg pro 100 ccm Emulsion oder dieselbe Menge gelöst in Wasser, welche Lösung man dann als Bad für die getrockneten Platten (durch 2 bis 5 Minuten) anwendet. Farbstoffe von starkem Tingirungsvermögen muss man verdünnter, andere schwach tingirende zehnmal concentrirter anwenden. Von Eosin genügt z. B. schon $^{1}/_{10000}$ Proc., um die Emulsion bemerklich im Gelbgrün mit dem charakteristischen Streifen zu sensibilisiren, obschon das Auge keine röthliche Färbung wahrnimmt. Der Farbstoff kann aus solchen Gelatine-Emulsionen durch viele Stunden hindurch scheinbar ganz ausgewaschen werden, und trotzdem ist seine sensibilisirende Wirkung im Spectrographen deutlich nachweisbar.

IX. Einfluss des Reifungsstadiums der Bromsilber-Gelatine auf die Fähigkeit, durch Farbstoffe sensibilisirt zu werden.

Im Allgemeinen ist sowohl colloïdales, unreifes pulveriges, als gereiftes hochempfindliches Bromsilber (in Form von Gelatine-Emulsion, noch mehr in Form von Collodion-Emulsion) der Sensibilisirung durch Farbensensibilisatoren zugänglich. Man darf jedoch nicht übersehen, dass gereiftes hochempfindliches Bromsilber schon an und für sich eine bessere (allerdings nur schwache) Empfindlichkeit für die weniger brechbaren (gelben und rothen) Farbstoffe besitzt, als unreifes Bromsilber (s. S. 144). Solches Bromsilber lässt sich etwas besser für Roth sensibilisiren, als unreifes Bromsilber. Es ist überhaupt eine mehrfach gemachte Beobachtung, dass nicht alle Trockenplatten des Handels in gleichem Grade die Sensibilisatoren annehmen[2]). Es sind dies noch nicht genügend aufgeklärte Nebenumstände.

---

1) Die obige Angabe über die Hemmung des Lichtzutrittes und Verschiebung der Sensibilisirungsmaxima durch zu dicke Farbstoffschichten machte zuerst Eder (Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, 4. Dec. 1884). Später machte namentlich Baron Hübl (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 289), sowie Eberhard (Phot. Rundschau) mehrfach Angaben über die sogenannte „Schirmwirkung“ der übergelagerten Farbstoffe.

2) Verfasser bedient sich zu seinen Versuchen entweder der Bromsilberplatten von Schleussner in Frankfurt a. M. oder von Schattera in Wien.

X. Einfluss von Brom-, Jod- und Chlorsilber auf die Farbensensibilisirung. — Einfluss von Bromkalium.

Die Natur des Silbersalzes in der photographischen Platte ist von Einfluss auf die sensibilisirende Wirkung der Farbstoffe. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass reine Bromsilberplatten für Sensibilisirungsversuche die geeignetsten sind; gut verwendbar sind auch Chlorbromplatten, welche aber im gewöhnlichen photographischen Negativverfahren wegen geringerer Empfindlichkeit weniger beliebt sind, wenn auch die relative Empfindlichkeit der Sensibilisirung oft jene der Bromplatten übertrifft (Eder). Reine Jodsilber-Gelatine ist durch Farbstoff, z. B. das bei Bromsilber so kräftig wirkende Eosin, fast gar nicht zu sensibilisiren, und Jodbrom-Emulsionen mit beträchtlicherem Jodgehalt (d. i. über 2 Proc.) sind den Farbensensibilisatoren auch weniger zugänglich als reine Bromsilber-Emulsionen. Jedoch kann man Emulsionen, welche bis 5 Proc. Jodsilber enthalten, noch praktisch mit Farbensensibilisirungen verarbeiten, und für spectralanalytische Zwecke sind solche Platten wegen der starken Wirkung um die Linie F mitunter erwünscht.

Einfluss der Gegenwart von Bromkalium auf die Wirkung der Farbstoffe. Die Gegenwart grösserer Mengen von Bromkalium oder ähnlichen Verzögerern in der Emulsion beeinträchtigt die sensibilisirende Wirkung der Farbstoffe. Das Sensibilisirungsband wird auffallend schwächer, und die orthochromatische Wirkung der Platten leidet.

XI. Wahl und Prüfung der Farbstoffe für Sensibilisirungen.

Welche Farbstoffe als gute Farbensensibilisatoren für Bromsilber-Gelatine wirken, darüber entscheidet am besten das Experiment im Spectrographen; es ist leicht anzustellen, z. B. mit einem kleinen Spectrographen à vision directe[1]) (s. Bd. I, Abth. 1, 2. Aufl. dieses Werkes). Solche Spectrographen stellen Steinheil in München oder Schmidt & Haensch in Berlin her.

Der Spectrograph besteht aus einem Spectralapparate, welcher an einer photographischen Camera angebracht ist und das farbige Band des Spectrums auf die zu prüfende photographische Platte fallen lässt. Als Lichtquelle dient meistens das directe Sonnenlicht, welches zufolge der in seinem Spectrum auftretenden schwarzen Fraunhofer'schen Linien eine gute und sichere Orientirung der Photographie gestattet.

Man exponirt bei engem Spalte zuerst eine gewöhnliche Trockenplatte bei verschiedenen Belichtungszeiten (z. B. von $^1/_2$ bis 3 Secunden), dann die mit Farbstoffen

---

1) Die Natur der Glaskörper (ob Flint- oder Crownglas), die Anwendung von Quarz, Flussspath, von Spiegeln, die Art der Lichtquelle beeinflussen die Helligkeitsvertheilung der Farben im Spectrum. Die Versuchsergebnisse sind also nur relativ vergleichbar.

sensibilisirte Platte unter analogen Verhältnissen und entwickelt beide. Erstere wird eine kräftige Wirkung im Blaugrün, namentlich im Blau, Violett und Ultraviolett zeigen, letztere aber überdies noch eine Wirkung im Gelbgrün, Orange oder Roth, je nachdem ein Grün-, Orange- oder Rothsensibilisator verwendet worden war.

Als Beispiel sei hier die Photographie des Sonnenspectrums auf einer mit Eosin oder dem ähnlich wirkenden Erythrosin sensibilisirten Bromsilber-Gelatineplatte (Aufnahme im Glasspectrographen) angeführt (Fig. 7, I). Man sieht, dass die Wirkung sehr stark im Blau und Violett auftritt (entsprechend der Eigenempfindlichkeit des reinen Bromsilbers in Form von Gelatine-Emulsion); hinter der Fraunhofer'schen

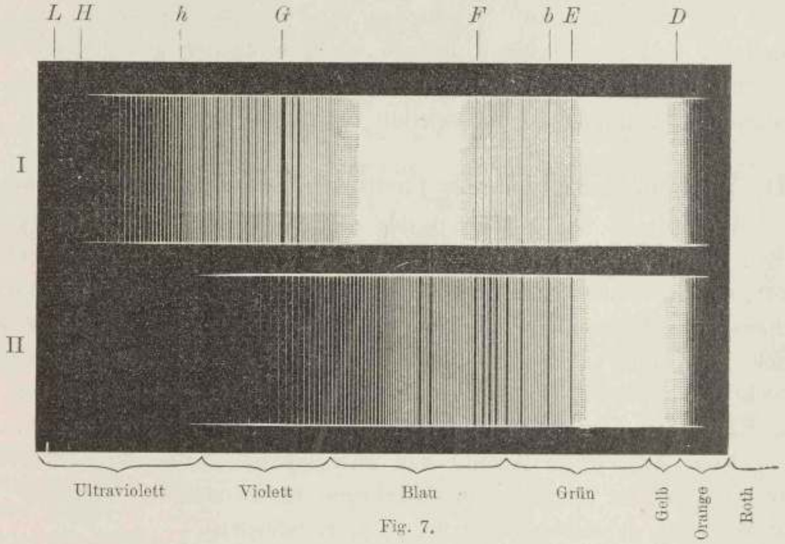


Fig. 7.

Linie *F* folgt eine Stelle verminderter Empfindlichkeit (ein Minimum der Wirkung), dann folgt das Maximum der Farbensensibilisirung im Gelbgrün zwischen *E* und *D*; Rothempfindlichkeit mangelt diesen Eosin- und Erythrosinplatten.

Schaltet man vor diesen Platten eine gelbe Glasscheibe, oder ein Häutchen von Aurantia-Collodion, oder eine mit einer gelben Flüssigkeit (z. B. Kaliumbichromatlösung) gefüllte Glaswanne ein, so verschluckt diese stark das violette Licht und ziemlich stark das Blau und dämpft diese Farben derartig[1]), dass sie nunmehr schwach auf die photographischen Platten wirken, während das Grün, Gelb und Orange ungeschwächt durchdringen und deshalb relativ zu stärkerer Wirkung gelangen, wie dies in Fig. 7, II ersichtlich ist.

Um sich über die Höhe der Empfindlichkeitssteigerung des Bromsilbers durch Farbensensibilisatoren zu orientiren und über die relative Empfindlichkeit gegen verschiedenfarbiges Licht ein Urtheil bilden zu können, ist es bequem, sich eines Gas-Argandbrenners oder einer Petroleumlampe zu bedienen, weil diese Lichtquellen leicht und genügend constant zu beschaffen sind. Man kann einen Bunsen'schen Gasbrenner zwischen Lichtquelle und Spectralapparat einschalten und in die Bunsenbrennerflamme

1) Um so stärker, je dunkler gelb der vorgeschaltete Schirm ist. Es dämpft das orangegelbe Kaliumbichromat das Blau stärker als hellgelbes Kaliummonochromat oder Martiusgelb oder die noch heller gelbe Pikrinsäure.

einen mit Kochsalz getränkten Asbestbüschel bringen, damit eine helle Natriumflamme entsteht, welche die gelbe *Na*-Linie (bekanntlich identisch mit der Fraunhofer'schen Linie *D*) in der Spectrumphotographie erzeugt; nach dieser kann die Orientirung im Spectrum erfolgen. — Manche Farbstoffe, welche im Sonnenspectrum ein kräftiges Sensibilisirungsband geben, zeigen bei dem weniger intensiven Gaslichte relativ viel geringeren Effect, selbst wenn man entsprechend länger exponirt; andere Sensibilisatoren brauchen nur schwache Anfangswirkung, sie erscheinen demzufolge bei schwächerem Lichte empfindlicher als jene.

Die in Fig. 7 ausgeführte Art der bildlichen Darstellung der Wirkung des Spectrums auf verschieden sensibilisirte Platten ist zu umständlich, und man schlägt deshalb einen einfachen graphischen Weg ein, um mittels Curven die Wirkung des Spectrums (bezogen auf die Fraunhofer'schen Linien) darzustellen (vergl. Bd. I, Abth. 1).

XII. Wirkung verschiedener Farbstoffe auf Bromsilber-Gelatine.

Wenn man das Verhalten der mit Farbensensibilisatoren behandelten Bromsilber-Gelatineplatten gegen die Farben des Sonnenspectrums prüft, so fällt zunächst die mehr oder weniger beibehaltene Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers gegen Violett und Blau auf. Daneben aber macht sich eine gesteigerte Empfindlichkeit für Strahlen geringerer Brechbarkeit (Grün, Gelb, Roth) geltend, deren Lage im Spectrum mit der Natur des Farbstoffes und seines Absorptionsspectrums variirt.

Von der grossen Anzahl der untersuchten Farbstoffe erwies sich nur ein Theil als optische Sensibilisatoren für Bromsilber-Gelatine. Bei der Wirkung derselben muss man unterscheiden:

1. Den Einfluss auf die Gesammtempfindlichkeit der gefärbten Bromsilber-Gelatineplatte. Mitunter wird nämlich die Lichtempfindlichkeit für den blauen und violetten Theil des Spectrums herabgedrückt, so dass sie nur z. B. $^1/_{10}$ der ursprünglichen besitzt (die meisten der violetten und grünen und viele andere Farbstoffe zeigen diese Eigenschaft). Gute Sensibilisatoren (z. B. Erythrosin) drücken aber die Gesammtempfindlichkeit gegen weisses Licht nicht oder nur wenig[1]). Cyanin setzt die Gesammtempfindlichkeit aber auf beiläufig $^1/_{10}$ herab, Nigrosin *B* nur auf circa $^2/_3$ etc.

2. Den Einfluss auf die relative Empfindlichkeit für Gelb, Orange etc. Unabhängig davon, ob die Empfindlichkeit der gefärbten Bromsilber-Gelatine für den blauen Theil des Spectrums sinkt oder nicht, steigt dieselbe oft in Folge der Wirkung des Farbstoffes für

1) Nur mit solchen Platten lassen sich Momentaufnahmen von Landschaften, bewegten Scenen, Portraits etc. herstellen. Man kann die relative Empfindlichkeit der gewöhnlichen Bromsilberplatte und der sensibilisirten in der Camera bei einer passend gewählten Tageslichtaufnahme prüfen.

Gelb, Orange etc. Z. B. sinkt bei Bromsilber-Gelatineplatten durch den Zusatz von Rose bengale die Empfindlichkeit für Blau auf $^1/_3$ oder $^1/_6$, während die Empfindlichkeit für Gelbgrün (in der Nähe der Linie *D*) viel grösser wird als bei ungefärbten Platten. Hier sinkt die Gesammtempfindlichkeit und steigt die relative Gelbgrün-Empfindlichkeit, so dass solche gefärbte Platten z. B. drei- bis sechsmal länger belichtet werden müssen, um ein photographisches Bild im Tageslichte zu geben, wobei dann allerdings gelbgrüne Pigmente kräftiger, blaue dagegen gleich kräftig wie bei ungefärbten erschienen sind.

Fasst man nun die Stelle des Sensibilisirungsmaximums ins Auge und vergleicht die Empfindlichkeit dieser Bezirke nach Anwendung verschiedener Farbstoffe, so kann man sich ein zuverlässiges Urtheil über den Werth der einzelnen Sensibilisatoren und die relativen Expositionszeiten (bei Einschaltung passender farbiger Gläser, welche die wirksamen Farbenbezirke durchlassen) bilden.

Nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Wirkung einiger Sensibilisatoren (nach Ruh):

Farbstoff	Lage des Sensibilisirungsbandes		Relative Empfindlichkeit an der Stelle der Sensibilisirung auf Erythrosin = 1 bezogen
	von	bis	
Erythrosin	D	$D^3/_4E$	1
Eosin	$D^1/_2E$	E	$^1/_4$
Rose bengale	$C^3/_4D$	$D^1/_2E$	$^1/_2$
Octojodfluoresceïn	D	$D^1/_2E$	$^1/_4$
Phloxin	$D^1/_2E$	$D^4/_5E$	$^1/_4$
Bromnaphtofluoresceïn	D	$D^1/_3E$	$^1/_6$ — $^1/_7$
Naphtofluoresceïn	B $C^1/_3D$ $D^1/_5E$	 D $D^3/_5E$	$^1/_2$
Dibromnitrofluoresceïn	$D^2/_5E$	$D^4/_5E$	$^1/_7$
Cyanosin	D	$D^1/_2E$	$^1/_4$
Methyleosin	$D^1/_4E$	$D^4/_5E$	$^1/_2$
Aethyleosin	$D^1/_5E$	$D^4/_5E$	$^1/_2$
Monochlorfluoresceïn	Vom Blau $D^1/_4E$	$D^1/_4E$ $D^3/_4E$	$^1/_{15}$
Acridingelb	b	G	$^1/_7$
Chrysanilin	Vom Blau	F	$^1/_7$ — $^1/_8$
Chinolinroth	$C^2/_3D$	$D^1/_2E$	$^1/_4$
Nigrosin *B*	a $C^1/_3D$ D	B D $D^1/_2E$	$^1/_{60}$
Benzylfluoresceïn	$D^2/_3E$	$E^2/_5F$	weniger als $^1/_{15}$
Fluoresceïn	$D^1/_5E$	$D^4/_5E$	" " $^1/_{15}$
Tetranitrofluoresceïn	D	$D^2/_3E$	" " $^1/_{15}$

Fig. 8 zeigt die sensibilisirende Wirkung verschiedener Farbstoffe bei Bromsilber-Gelatine in Form einer graphischen Darstellung.

Von den in Fig. 8 erwähnten Farbstoffen haben Cyanin als Sensibilisator für Orangeroth, Eosin für Gelbgrün, Rose bengale für Gelbgrün, Gelb bis Orange in der Praxis Anwendung gefunden; die Lage der durch Erythrosin bewirkten Sensibilisirungsbänder liegt

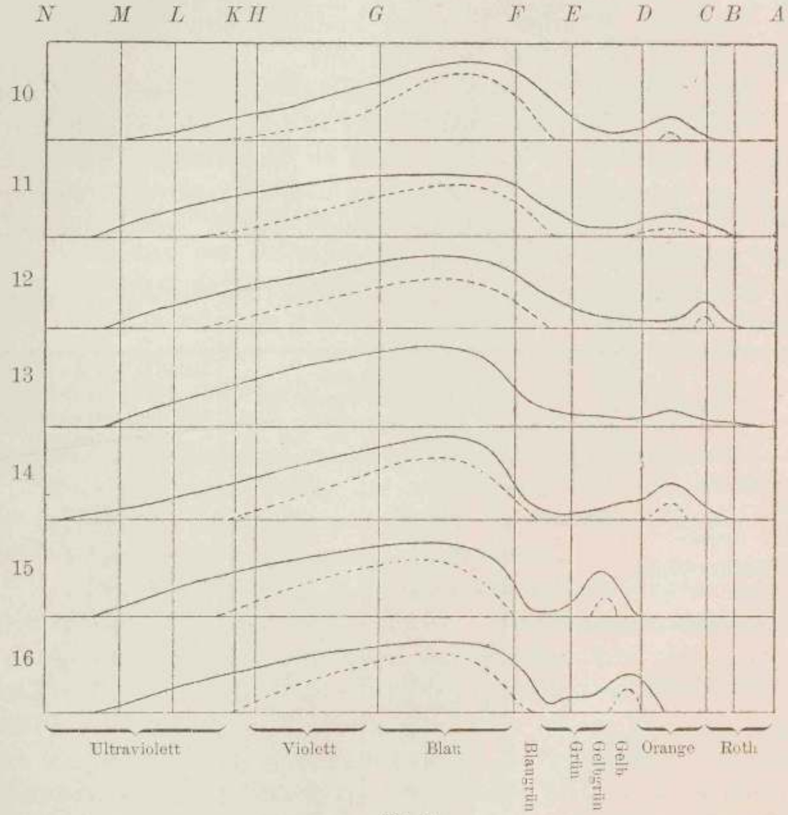


Fig. 8.

10. und 11. Spectrumbild auf Bromsilber-Gelatine gefärbt mit Methylviolett, Violett de Paris, Benzylrosanilm, Jodviolett, Dahlia, Gentianviolett, Säureviolett. — 12. Dasselbe mit Säuregrün, Solidgrün, Methylgrün, Brillantgrün. — 13. Mit Jodgrün. — 14. Mit Cyanin. — 15. Mit Brom-Eosin. — 16. Mit Rose bengale und Ammoniak.

ungefähr in der Mitte zwischen jenen vom Eosin und Rose bengale; somit sensibilisirt Erythrosin für Grün (Gelbgrün) und Gelb. Schaltet man vor die photographische Platte oder vor den Apparat eine Gelbscheibe, so verläuft die Curve geschwächt im Blau, zeigt ein Minimum im Blaugrün und erhebt sich im Gelbgrün zu einem starken Maximum (Fig. 9, Nr. 17).

Orange- und rothempfindliche Farbstoffe wirken meistens nur mittelmässig sensibilisirend, so dass das Blauviolett weitaus dominirt. Um in solchen Fällen das Roth im Negative kräftig zum Ausdrucke

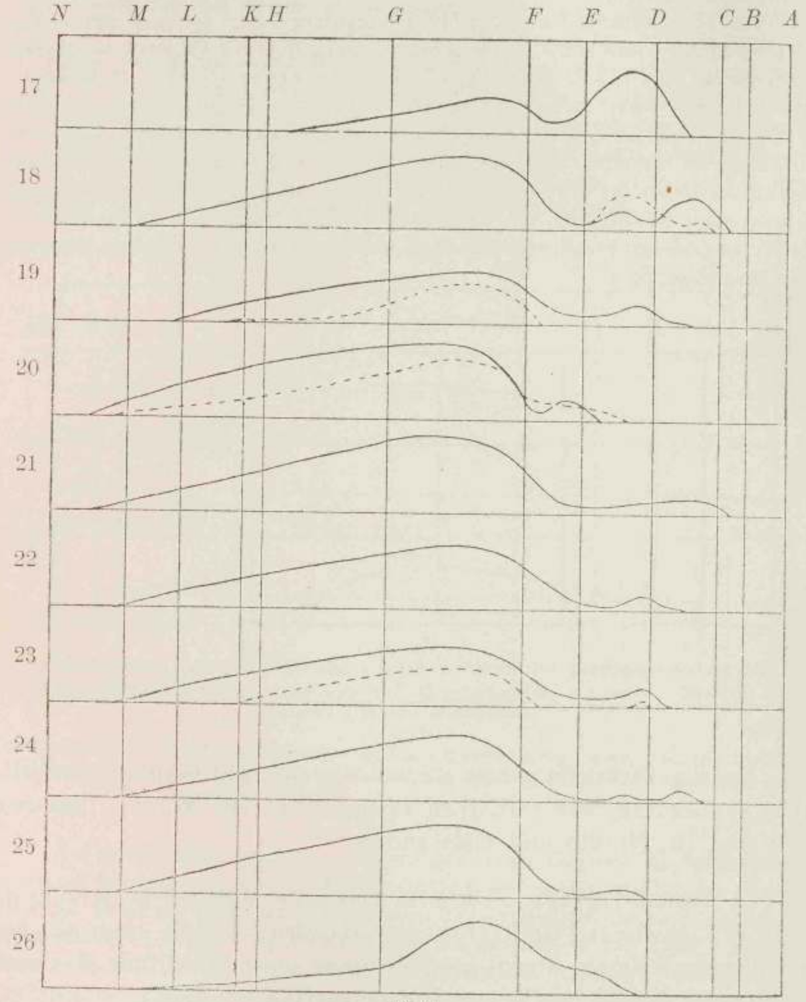


Fig. 9.

17. Spectrumbild auf Bromsilber-Gelatine gefärbt mit Erythrosin (durch gelbes Glas). — 18. Dasselbe mit Cyanin und Eosin. — 19. Anilinroth. — 20. Fluoresceïn und Ammoniak (ausgezogene Curve: nass; punktirte Curve: trocken). — 21. Resorcinblau. — 22. Rothes Corallin. — 23. Naphthalinroth. — 24. Bleu Coupier. — 25. Safranin. — 26. Chrysanilin.

bringen zu können, ohne das Blauviolett zu überexponiren, schaltet man Rothscheiben (z. B. Kupferrubinglas oder Anilinfarben) vor den Apparat. Das Coeruleïn ist z. B. ein schwacher Rothsensibilisator und erstreckt seine Wirkung von Gelbgrün bis über *A* im Dunkelroth (Eder) (Fig. 10,

Nr. 27); schaltet man eine Rothscheibe vor und belichtet viel länger, so kommt die Wirkung im Gelb bis Roth viel besser zur Geltung.

Isomerien machen sich durch verschiedenes Verhalten beim Sensibilisiren von Bromsilber geltend.

Von zwei isomeren Farbstoffen des Benzopurpurin zeigt derjenige aus α-Naphthylaminsulfosäure eine etwas besser sensibilisirende Wirkung als jener aus β-Säure. Aehnliches ist bei Orange *R* (Geigy) und Säureorange (Geigy) zu beobachten. Ersteres ist aus Diazobenzolsulfosäure und α-Naphthol hergestellt und sensibilisirt das Bromsilber zwischen *E* und *D* (ähnlich wie Congo, aber schwächer). Das isomere Säureorange ist hergestellt aus Diazobenzolsulfosäure mit β-Naphthol und sensibilisirt merklich schwächer für Grün und Gelb. Es liegt somit an zwei isomeren Farbstoffen die interessante Beobachtung vor, dass sie sich im Spectrographen als Sensibilisatoren deutlich verschieden verhalten, und zwar weniger durch die qualitative als quantitative Sensibilisirung[1]).

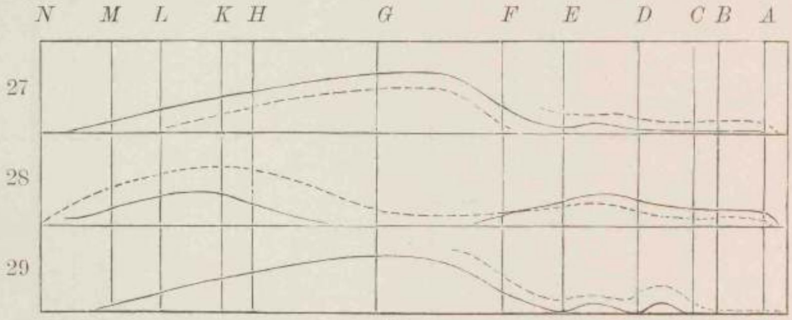


Fig. 10.

27. Bild des Sonnenspectrums auf Bromsilber-Gelatine gefärbt mit Coeruleïn. — 28. Dasselbe; mit einem Chrysoïdin-Schirm vor dem Spalte. — 29. Typisches Spectrumbild auf Bromsilber gefärbt mit Diazoresorufin oder Bleu Coupier.

Manche Farbstoffe geben an und für sich getrennte Sensibilisirungsmaxima, wie z. B. Bleu Coupier (Fig. 10, Nr. 29), Diazoresorufin (Fig. 10, Nr. 29) und viele andere.

In ähnlicher Weise sind zwei getrennte Maxima in frisch gemischten Jodbrom-Emulsionen vorhanden; kommt noch ein Sensibilisirungsmaximum hinzu, so findet man noch ein drittes Maximum, wie Fig. 11, Nr. 32 für Eosin-Jodbromsilber andeutet.

Sensibilisirt man Chlorsilberplatten mit Eosin, so liegt das Maximum der Sensibilisirung im Gelbgrün ungefähr an derselben Stelle wie beim Bromsilber oder Jodbromsilber, aber die Wirkung im Blauviolett bleibt die dem Chlorsilber an und für sich eigenthümliche (siehe Fig. 11, Nr. 33).

1) Diese Beobachtung theilte zuerst Eder (Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, 10. Juni 1886) mit.

Gemische von fertiger Jodsilber-Gelatine und Bromsilber-Gelatine geben, wie oben erwähnt wurde, ein Spectrumbild, welches zwei (durch ein Minimum getrennte) Maxima zeigt; nämlich das eine im Violett, das andere im Blau. Färbt man solche Schichten mit Eosin oder einem anderen Farbstoff, so kommt noch ein drittes Maximum im Gelbgrün oder an der für die optische Sensibilisirung charakteristischen Stelle dazu. Curve 32 (Fig. 11) zeigt das Spectrumbild auf Jodsilber + Bromsilber, gefärbt mit Eosin. Das Maximum der Eosinwirkung liegt zwischen *E* und *D*, genau an jener Stelle, wo es bei reiner Bromsilber-Gelatine sich befindet, und zwar ist nur ein einziges Band, welches nirgends durch ein Minimum unterbrochen ist, an der Stelle der optischen Sensibilisirung vorhanden; daneben tritt das charakteristische Spectrumbild auf Jodsilber + Bromsilber im blauen Theil auf, so dass im Ganzen drei Maxima vorhanden sind. Aehnlich verhalten sich die anderen Farbstoffe.

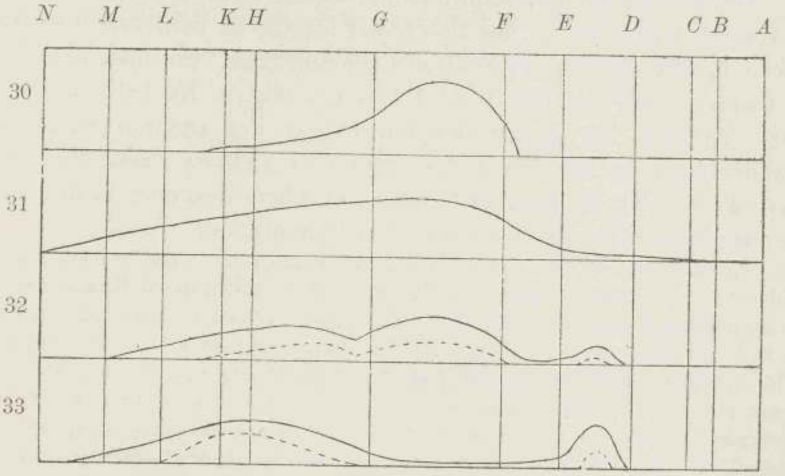


Fig. 11.

30. Spectrumbild auf Bromsilber-Gelatine gefärbt mit Säurefuchsin, Resorcinblau etc. bei kurzer Belichtung. — 31. Dasselbe mit Hämatoxylin, löslichem Berliner Blau etc. — 32. Jodsilber und Bromsilber gefärbt mit Eosin. — 33. Chlorsilber-Gelatine mit Eosin.

Jodbromsilber-Gelatine, bei welcher durch Digestion die beiden Maxima ineinander übergegangen sind (s. S. 143, Curve 5 und 6, Fig. 4), hat das Maximum der durch Farbstoffe bewirkten optischen Sensibilisirung gleichfalls an derselben Stelle als Bromsilber-Gelatine. Bei einem Gehalt des Bromsilbers von 1 bis 3 Proc. Jodsilber wird die Wirkung der Farbstoffe nicht merklich modificirt. Steigt aber der Jodsilbergehalt auf 10 bis 30 Proc., so sensibilisiren die Farbstoffe nicht mehr so kräftig für die weniger brechbaren Strahlen. Jodbromsilber-Emulsion mit 5 Proc. Jodsilber kann z. B. mit Erythrosin noch gut sensibilisirt werden. Es zeigt das Sensibilisirungsmaximum an derselben Stelle (aber etwas schwächer) als reines Bromsilber, dagegen ist das Minimum zwischen *F* und *E* weniger ausgedehnt, weil die Eigenempfindlichkeit des Jodbromsilbers weiter über *F* hinaus reicht, als bei reinem Bromsilber. Dies kann für Zwecke der Spectrumphotographie verwerthet werden, während die praktische Photographie gefärbter Gegenstände wenig Nutzen daraus ziehen kann.

Chlorsilber-Gelatine wird durch Eosin, Cyanin und andere beim Bromsilber wirkende Farbstoffe kräftig sensibilisirt. Auch in diesem Falle liegt das Maxi-

mum der Farbstoffwirkung an derselben Stelle wie bei Bromsilber-Gelatine. Daneben kommt das Spectrum im violetten Theil in der für Chlorsilber charakteristischen Weise zur Wirkung. Curve 33 (Fig. 11) zeigt Chlorsilber-Gelatine mit Eosin gefärbt. Bei kurzer Belichtung (punktirte Curve 33) erscheint ein Maximum bei H am Beginne des Ultraviolett; im Blau und Grün ist keine Wirkung bemerklich, dagegen tritt bei $E^1/_2 D$ die Eosinwirkung kräftig auf. Bei längerer Belichtung lauft eine schwache Wirkung durch Blau und Grün bis Gelb, wo mitunter ein Maximum erscheint, welches jenes im Violett übertrifft. — Gemische von Jodsilber- mit Chlorsilber-Gelatine, sowie Bromsilber- mit Chlorsilber-Gelatine verhalten sich gegen Farbstoffe in analoger Weise wie Jodsilber mit Bromsilber gemischt. Chlorsilber mit 10 bis 20 Proc. Jodsilber gibt nach Eosinzusatz klare und kräftige Bilder mit sehr starker relativer Empfindlichkeit im Gelbgrün, welche meistens das gefärbte Bromsilber übertrifft (Eder).

Mischt man zwei verschiedene Farbstoffe, deren Absorptionsbänder an verschiedenen Stellen des Spectrums liegen, so bewirken diese Gemische in der Regel zwei Sensibilisirungsmaxima, wie man dies z. B. bei Gemischen von Eosin und Cyanin (Fig. 8, Nr. 18) beobachten kann. Je nach der Menge des einen oder des anderen Farbstoffes dominirt dann das Maximum des einen oder anderen Farbstoffes. Die Curve Fig. 8, Nr. 20 (punktirt) entspricht überwiegendem Eosingehalt; die ausgezogene Curve überwiegendem Cyaningehalt.

Es erscheint auf den ersten Blick als eine naheliegende leichte Sache, durch Combination verschiedener Farbstoffe eine Reihe von verschiedenen Sensibilisirungsmaximas nebeneinander zu legen und dadurch ein vollkommen geschlossenes Band der Farbenempfindlichkeit von Blauviolett über Grün und Gelb nach Orange und Roth zu legen, welche allgemein farbenempfindlichen Platten man als „panchromatische“ bezeichnet. Diese von Eder[1]), H. W. Vogel[2]), Eberhard, Valenta u. A. mehrfach versuchten Experimente stossen in der Praxis auf grosse Schwierigkeiten, weil ein Farbstoff oft die sensibilisirende Wirkung des anderen schädigt, ja sogar aufhebt, ferner weil bei verschieden reichlicher Belichtung die Wirkungen (besser gesagt „die charakteristischen Curven“) der einzelnen Farbstoffe selten parallel laufen, sondern bald die eine, bald die andere Componente zurückbleibt. Trotzdem ist dieses Problem keineswegs unlösbar, und es kommen Platten, welche mit Farbgemischen sensibilisirt sind, in den Handel.

Eine grosse Anzahl von Farbstoffen wirken gar nicht sensibilisirend; sie wirken dann nur als farbige Schirme, welche den Zutritt des Lichtes zum Bromsilber hemmen (wenn sie stärker concentrirt sind) und dann die Empfindlichkeitscurve etwas ändern, z. B. Säure, Fuchsin, Resorcinblau (Fig. 11, Nr. 30); viele gelbe oder orangegelbe Farbstoffe wirken nur als Schirme, z. B. Pikrinsäure (Nitrophenol), Martiusgelb (Dinitronaphthol) etc. und dämpfen das Blauviolett, sobald sie in beträchtlicher Menge in die Schicht der photographischen Platten gebracht werden.

---

1) Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, Dec. 1885.

2) H. W. Vogel brachte zuerst ein Cyanin-Chinolinroth-Gemisch als Sensibilisatoren für Gelbgrün und Orange „als Azalinplatten“ in den Handel.

Pikrinsäure zum Erythrosinbade[1]) oder Erythrosinsilberbade[2]) wird in der Absicht zugesetzt, um die Blauwirkung (im Sinne gelber Lichtfilter) zu drücken. Pikrinsäure haftet jedoch hartnäckig in der Gelatine[3]), kann schlecht ausgewaschen werden, weshalb andere gelbe Farbstoffe, welche intensiv färben und sich leicht auswaschen lassen, geeigneter sind.

Unter der grossen Anzahl der in verschiedenster Weise als Sensibilisatoren wirkenden Farbstoffe erzeugen manche sehr kräftige, schmale Sensibilisirungsmaxima (z. B. die meisten Rose bengale-Arten s. S. 175), andere geben breitere Sensibilisirungsbänder (z. B. Erythrosin, Glycinroth etc.), welche nichtsdestoweniger schon bei geringer Belichtungszeit recht kräftig auftreten; das letztere ist überhaupt ein Charakteristikon guter, praktisch erfolgreich verwendbarer Sensibilisatoren.[4]) Neben diesen Maximalwirkungen, welche mit dem Maximum der Absorption zusammen-

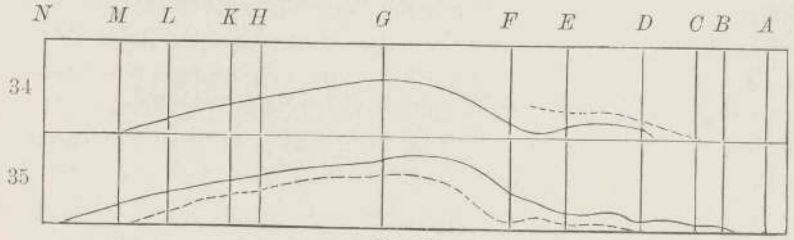


Fig. 12.
34. Spectrumbild auf Bromsilber gefärbt mit Congo, Benzopurpurin, α-Naphtholroth etc. — 35. Auf Bromsilber gefärbt mit gewissen Indulinsorten.

hängen, finden sich (meist in unmittelbarer Nachbarschaft, nicht selten aber auch davon völlig getrennt) Bezirke schwächerer Sensibilisirung, in welchen das farbige Licht erst nach längerer Exposition eine deutliche Wirkung hervorbringt. In den hier abgebildeten Curven sind diese Bänder ausgedehnterer Wirkung durch punktirte Linien angedeutet. Bei manchen Farbstoffen mit breiten, verwaschenen Sensibilisirungsbändern erfolgt dieses seitliche Anwachsen der Wirkung bei verlängerter Belichtung ziemlich ausgiebig, z. B. bei verschiedenen Arten von Congo-

1) Vidal (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1892. S. 393).

2) Duchochois (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 437).

3) Bei Collodionplatten wirkt Pikrinsäurezusatz ganz gut, wie dies wohl zuerst E. Albert praktisch bei seiner orthochromatischen Collodion-Emulsion verwerthete (früher als bei Gelatineplatten).

4) Man beachte, dass die zur Auslösung des photochemischen Processes erforderliche Anfangswirkung bei verschiedenen Sensibilisatoren schwankt. Es gibt Farbensensibilisatoren, welche bei grosser Lichtintensität sehr grosse relative Empfindlichkeit aufweisen, bei schwachem Lichte aber ganz versagen und solche, welche auch in letzterem Falle bei verlängerter Belichtung gute Negative geben, was günstiger ist.

roth, Benzopurpurin (Fig. 12, Nr. 34), bei gewissen Indulinsorten (Fig. 12, Nr. 35) und vielen anderen Farbstoffen.

Manche Farbstoffe zeigen eine kaum nachweisbare, äusserst flach verlaufende Sensibilisirungscurve im weniger brechbaren Theil des Spectrums, z. B. Hämatoxylin, lösliches Berliner Blau und viele andere Farbstoffe; sie sind in der orthochromatischen Photographie schlecht verwendbar.

Für die Praxis der Photographie, namentlich wenn man gezwungen ist, im zerstreuten Tageslichte die Aufnahmen zu machen, sind nur jene Farbstoffe von Werth, welche für gelbgrüne, respective orangerothe Strahlen schon bei schwachen Lichtwirkungen eine kräftige Sensibilisirung bewirken. Es gibt viele Sensibilisatoren, welche eine sehr starke Anfangswirkung von intensivem Sonnenlicht erfordern, um in dem betreffenden Farbenbezirke eine kräftige Wirkung hervorzubringen; diese Farbstoffe können nur bei der Spectrumphotographie des directen Sonnenlichtes, elektrischen Bogenlichtes von einigem Werthe sein, sind aber unverwendbar zur Aufnahme farbiger Oelgemälde im Atelier mit stärker geblendeten Objectiven. Es ist also das Verhalten der Sensibilisatoren nicht nur bei intensivem Lichte in kurzer Belichtungszeit, sondern auch bei schwachem Lichte und längerer Exposition zu prüfen, respective die „charakteristische Curve“ zu ermitteln. Nur jene Sensibilisatoren, welche eine geringe Anfangswirkung schwächeren Lichtes erfordern, sind für die photographische Praxis werthvoll[1]).

XIII. Einfluss der Lichtquelle auf den Verlauf der Sensibilisirungs-Erscheinungen.

Die vorhin erwähnten graphischen Darstellungen der Wirkung von Farbensensibilisatoren beziehen sich auf directes Sonnenlicht, dessen Anfangswirkung vermöge seiner grossen Intensität in der Regel sehr günstig ist (s. Fussnote 4 auf S. 163). Aber auch die relative qualitative Zusammensetzung der farbigen Strahlencomponenten der verschiedenen Lichtquellen kommt in Betracht. Schaltet man gelbe Schirme vor, so wird aus dem Sonnenlichte ein Theil der violetten und blauen Strahlen verschluckt, und naturgemäss tritt die Wirkung der nunmehr geschwächten blauvioletten Strahlen hinter jene der gelben (grünen und rothen) zurück, was bereits oben erwähnt und in Fig. 7 dargestellt wurde.

Aehnliche Wirkungen erhält man, wenn man statt des weissen Sonnenlichtes gelblich gefärbte Lichtquellen, z. B. Kerzen-, Petroleum- oder Gaslicht (Argandbrenner) benutzt. Auer'sches Gasglühlicht, Magnesiumlicht, Drummond'sches Kalklicht nähern sich in der Farbe mehr dem Sonnenlichte.

1) Eder, Zusammenhang von Orthochromasie und charakteristischer Curve photographischer Platten (Phot. Corresp. 1899. S. 535).

Die Verschiedenartigkeit der spectralen Beschaffenheit dieser Lichtquellen verursacht auch eine andere relative Wirkung der verschiedenfarbigen Spectralzonen auf ein und dieselbe Plattengattung.

Eder photographirte (Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, 23. April 1885) das Spectrum von Kerzenlicht (Hefner'sche Amylacetat-Lampe) im Steinheil'schen Glasspectrographen und verglich die Intensität der einzelnen Theile dieses Spectrums mit derjenigen des Sonnenlichtes, des blau phosphorescirenden Schwefelcalciums und des Magnesiumlichtes.

Die photographischen Aufnahmen zeigen die in Fig. 13 abgebildeten Resultate, wenn die Intensität der Wirkung im Blau gleich stark ist. Nr. 1 in Fig. 13 zeigt das Bild des Sonnenspectrums auf Bromsilber-Gelatine, welches das Maximum der Wirkung bei $G\,{}^1/_2\,F$ hat. Die Wirkung erstreckt sich noch kräftig, aber allmählich abnehmend weit über das sichtbare Violett hinaus ins Ultraviolett gegen *M*. Nr. 2 stellt das Spectrumbild des brennenden Amylacetates dar. Dieses erstreckt sich nicht so weit ins Ultraviolett, ja ist sogar im sichtbaren Violett (*G* bis *H*) schon sehr schwach. Das Maximum der Wirkung liegt weiter gegen Hellblau, viel näher gegen

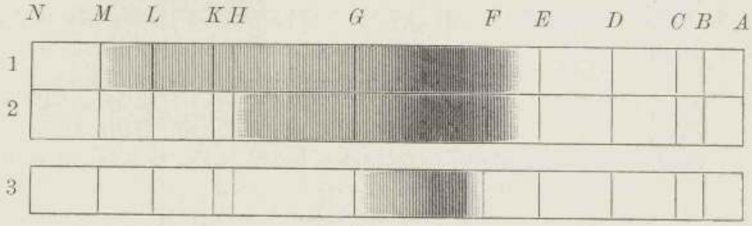


Fig. 13.
1. Spectrum des Sonnenlichtes, auf Bromsilber-Gelatine photographirt. — 2. Spectrum des brennenden Amylacetates, auf Bromsilber-Gelatine photographirt. — 3. Spectrum des blau phosphorescirenden Schwefelcalciums.

F als im vorigen Falle. Bei längerer Belichtung wächst die Intensität des Spectrumbildes des Amylacetates bei *F* und weiter gegen Grün bedeutend an Intensität, jedoch bleibt die Wirkung im Violett und Ultraviolett immer relativ sehr schwach. Daraus geht hervor, dass das brennende Amylacetat relativ sehr arm an violetten und ultravioletten Strahlen (im Vergleich mit dem Sonnenlichte) ist und dass die relative Helligkeit im Blau sehr überwiegt. Sehr stark ist auch die Helligkeit im Grün, Gelb und Roth, was bei orthochromatischen Platten sehr zur Geltung kommt.

Die Photographie des Spectrums einer gewöhnlichen leuchtenden Gasflamme gleicht sehr derjenigen des Amylacetates.

Es ist deshalb durchaus nicht gleichgültig, ob man die relative Farbenempfindlichkeit orthochromatischer Platten gegen Blauviolett einerseits und gegen Grün, Gelb und Roth andererseits bei Sonnenlicht oder Gaslicht, Kerzenlicht oder elektrischem Glühlichte prüft.

Die schwankende relative Empfindlichkeit nicht sensibilisirter und verschiedener sensibilisirter Platten gegen verschiedenartige Lichtquellen (Tages-, Petroleum-, elektrisches Bogenlicht etc.) hängt hiermit zusammen.

Ueber das differente Verhalten von Eosin- oder Cyanin-Bromsilberplatten etc. gegen das Spectrum von Lampenlicht machte Eder (Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, 17. Dec. 1885) genauere Angaben.

Eder dehnte die photometrischen Versuche auf Bromsilber-, Jodbromsilber-, Chlorsilber-Gelatine, nasses Jodbrom-Collodion und gefärbte (eosinhaltige) Bromsilber-Gelatine aus und bezog Tageslicht, Gaslicht, Amylacetatlicht, blaues Phosphorescenzlicht (von Warnerke's Sensitometer) und Magnesiumlicht in seine Untersuchungen ein[1]).

Die Resultate sind übersichtlich in nachstehender Tabelle geordnet.

Die Lichtempfindlichkeit von	Lichtempfindlichkeit von		für die Lichtquelle
Bromsilber-Gelatine verhält sich zur	nassem Jodbrom-Collodion wie	$1:1^1/_3$	Tageslicht.
desgl.	desgl.	$1:1^1/_{10}$	blaues Phosphorescenzlicht.
desgl.	desgl.	$1:{}^1/_4$	Amylacetatlicht.
desgl.	Chlorsilber-Gelatine wie	$1:{}^3/_4$ bis ${}^1/_7$	Tageslicht.
desgl.	desgl.	$1:{}^1/_{10}$ bis ${}^1/_{50}$	Amylacetatlicht.
desgl.	desgl.	$1:{}^3/_4$ bis 1	Magnesiumlicht.
desgl.	eosinhaltiger Bromsilber-Gelatine wie .	$1:{}^1/_3$ bis ${}^9/_{10}$	Tageslicht.
desgl.	desgl.	1 : 1 bis 1	Amylacetatlicht.
desgl.	desgl.	1 : 10 bis 60	Natriumlicht[2]).
desgl.	Jodbrom-Gelatine (fertige Bromsilber-Gelatine mit 10 bis 20 Proc. Jodsilber-Gelatine gemischt) .	$1:{}^1/_2$ bis ${}^1/_3$	Tageslicht.
desgl.	desgl.	$1:1^1/_2$ bis 2	blaues Phosphorescenzlicht.

Daraus folgt deutlich, dass das Verhältniss der Empfindlichkeit verschiedener lichtempfindlicher Substanzen sehr bedeutend schwankt, je nach der Qualität der Lichtquelle. Diese Schwankungen sind so bedeutend, dass sie beim ungefärbten Bromsilber und beim eosinhaltigen Bromsilber das Hundertfache ausmachen können, je nachdem man es bei Tageslicht oder gelbem Natriumlicht prüft. Auch bei Gaslicht ist der Unterschied auffallend.

Bei Brom- und Chlorsilber-Gelatine schwankt z. B. das Verhältniss der Empfindlichkeit beider um das Zehnfache, bei Bromsilber- und Jodbromsilber-Gelatine um das Zwei- bis Vierfache, je nachdem man bei Tageslicht oder Amylacetatlicht (oder was ungefähr dasselbe ist, bei Gas- oder Kerzenlicht) die sensitometrische Vergleichung vornimmt.

Der Schlüssel zu dieser Erscheinung liegt selbstverständlich in der verschiedenen Farbenempfindlichkeit der einzelnen photographischen Präparate. Andererseits zeigen auch die Spectra verschiedener Lichtquellen eine abweichende Helligkeit in den verschiedenen farbigen Theilen ihres Spectrums. Z. B. ist das Licht des brennenden

1) Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. II. Abth. 1885; Monatshefte für Chemie. 1885.

2) Eine nicht leuchtende Gasflamme, in welche Chlornatrium eingeführt wurde.

Amylacetates, ferner Gas- und Kerzenlicht, relativ sehr reich an rothen, gelben, grünen und hellblauen Strahlen, dagegen sehr arm an dunkelblauen, violetten und ultravioletten; von diesen letzteren aber enthält das Tageslicht eine reichliche Menge. Das Spectrum des blauen Phosphorescenzlichtes s. S. 165. Weiter folgt daraus, dass weder die photometrischen Bestimmungen bei Gas- oder Amylacetatlicht, noch jene bei blauem Phosphorescenzlicht oder Magnesiumlicht auch für Tageslicht Geltung haben. In einigen Fällen nähern sich die Resultate des Amylacetatlichtes mehr dem Tageslichte, als das Phosphorescenzlicht; in anderen Fällen aber nicht. Arbeitet man dagegen mit ein und derselben Silberverbindung (z. B. Bromsilber) in verschiedenen Graden der Reife, so sind die Resultate nicht so abweichend. Wenn die Empfindlichkeit einer durch Digestion „gereiften" Bromsilber-Gelatine bei der Probe in Warnerke's Sensitometer (Phosphorescenzlicht) sich als zweimal so empfindlich als vor dem Reifen erwies, so fand Eder ungefähr dasselbe Resultat beim Tageslichte.

Auch Abney[1]), Giffard[2]) u. A. stellten Versuche über Wirkung verschiedenfarbiger Lichtquellen an.

Noch auffallender werden die Unterschiede, wenn man die relative Empfindlichkeit der gewöhnlichen orthochromatischen Platten hinter farbigen Gläsern prüft; die Gläser sollen annähernd reine Spectralbezirke durchlassen, wie man es z. B. für Dreifarbendrucke von den Blau-, Grün- und Rothscheiben verlangt.

Unter Benutzung farbiger Gläser stellte Eckhard[3]) Versuche an.

Relative Empfindlichkeit der verschiedenen Plattensorten hinter blauen, grünen oder rothen Scheiben, bezogen auf eine gewöhnliche Bromsilberplatte ohne Filter = 1. Lichtquelle: Benzinkerze.

Plattensorte	Filter		
	Blau	Grün	Roth
Gewöhnliche Bromsilberplatte	1/7.7	1/175	—
Eosin	1/7.7	1/84	—
Cyanin	1/150	—	Spur
Coeruleïn *S*	1/13	1/176	1/343
Nigrosin *B*	1/10	1/137	1/102

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass das Vorschalten des blauen Glases die Lichtwirkung auf ein Achtel herabdrückt, dass die Eosinplatte gegen blaues Licht dieselbe Empfindlichkeit aufweist wie die ungefärbte Platte und dass die Nigrosin- und Coeruleïnplatte für die blauen Strahlenbezirke an Empfindlichkeit merklich, wenn auch nicht bedeutend gelitten haben. Die Cyaninplatten waren dagegen bedeutend unempfindlicher geworden.

Die Eosinplatte weist, wie zu erwarten war, von den geprüften Plattensorten die grösste Grünempfindlichkeit auf; sie erforderte aber immerhin eine elfmal längere Belichtungszeit als eine gewöhnliche Platte hinter der Blauscheibe.

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 128.
2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 173.
3) Phot. Corresp. 1897. S. 124.

An Rothempfindlichkeit ist die Nigrosinplatte allen anderen Platten überlegen, indem bei Anwendung von Benzinlicht die Belichtungszeit hinter dem Rothfilter nur ungefähr 13 mal länger genommen werden musste als für die Blauplatte.

Die Cyaninplatte ergab bei diesen Versuchen die schlechtesten Resultate, nämlich kaum eine Bildspur, was dadurch zu erklären ist, dass die benutzte Rothscheibe Gelb und Orange stark abschneidet, so dass die Orange-Empfindlichkeit der Cyaninplatte gar nicht zur Geltung kommen konnte.

Geändertes Verhalten sensibilisirter Platten bei elektrischem Licht. Die unter Benutzung der Benzinkerze als Lichtquelle erhaltenen relativen Empfindlichkeiten der beschriebenen Plattensorten stimmen bei den Aufnahmen von Gemälden mittels elektrischen Lichtes durchaus nicht mit den thatsächlichen Expositionszeiten überein. Der Grund liegt darin, dass die Helligkeitsvertheilung der Farben bei Kerzenlicht und elektrischem Licht bedeutend anders ist, und zwar muss die Belichtung hinter der Rothscheibe bei Anwendung von elektrischem Licht viermal länger genommen werden, als nach den Versuchen mit der Benzinkerze berechnet; das elektrische Licht ist nämlich an rothen Strahlen relativ ärmer und an blauen Strahlen reicher als das Benzinkerzenlicht.

Bei elektrischem Licht muss eine gewöhnliche Bromsilberplatte hinter blauen Gläsern die Belichtungszeit = 1 bekommen; Eosinplatten hinter grünem Glas benöthigen dann die Exposition = 8 und Nigrosin R-Platten (s. S. 185) die Exposition = 50 (Eckhard).

XIV. Ueber die Art, Bromsilber-Gelatine zu färben.

Die Sensibilisatoren erweisen sich als ausserordentlich verschieden bezüglich der Empfindlichkeit, welche sie den Bromsilberplatten gegen die weniger brechbaren Strahlen (Roth, Gelb) zu ertheilen vermögen; auch die Art und Weise, wie man mit ihnen Bromsilberplatten färbt, ist von Einfluss auf das Resultat.

Das Färben der Bromsilber-Gelatine kann in zweifacher Weise geschehen: entweder durch Zusetzen von Farbstoff zur flüssigen Emulsion oder Baden der fertigen trockenen Platte in der wässerigen oder auch alkoholischen Lösung (letztere wirkt in der Regel weniger günstig als eine wässerige Lösung, da Alkohol in die Gelatine schlecht eindringt).

Bei der Fabrikation von Trockenplatten pflegt man den Farbensensibilisator der gewaschenen, wiedergeschmolzenen Emulsion zuzufügen und dieselbe dann auf die Glasplatten mittels der Giessmaschine zu giessen. Erythrosin- oder Eosinplatten etc. kann man auch erfolgreich dadurch herstellen, dass man die Farbstoffe bei der Herstellung (meistens Silberoxydammoniak-Emulsion[1]) vor dem Mischen (also entweder zum Bromsalz oder zur Silberoxydammoniak-Lösung) zusetzt; die Quantität des Farbstoffs muss dann reichlich sein, weil beim nachträglichen Waschungsprocess wieder viel (aber niemals aller) Farbstoff entzogen wird.

Bei der Herstellung im Kleinen (für Versuchszwecke) ist das Sensibilisiren durch Baden käuflicher Trockenplatten in der Farbstoff

1) In diesem Falle muss der Farbstoff beständig gegen Ammoniak sein.

lösung bequemer. Es wirken sogar die gebadeten Platten häufig besser, besonders wenn man Ammoniak zusetzt, in welchem Falle jedoch vorausgesetzt wird, dass der Farbstoff durch Ammoniak nicht zerstört wird. Diese Vortheile der „Badeplatte" äussern sich in grösserer Farbenempfindlichkeit[1]).

Günstig wirkt ein Vorbad der Platte mit wässerigem Ammoniak. V. Schumann[2]) empfiehlt zur Herstellung orthochromatischer Platten ein Vorbad von 100 ccm Wasser und 0,25 bis 2 ccm Aetzammoniak, worin sich die Schicht lockert; nach 2 Minuten nimmt man sie heraus, lässt abtropfen und badet in einer Cyaninlösung (100 Theile Wasser, 1 bis 2 Theile Ammoniak, 5 bis 10 Theile Alkohol, 2 bis 5 Theile alkoholische Cyaninlösung 1 : 500) durch 2 bis 4 Minuten und trocknet.

Analoges günstiges Verhalten gegen ein derartiges Ammoniakvorbad zeigen viele andere Farbstoffe, z. B. Eosin und Erythrosin[3]), Nigrosin[4]), Glycinroth etc. Mitunter wird auch Zusatz von Alkohol zum Ammoniakvorbade empfohlen (80 ccm Wasser, 20 ccm Alkohol und 2 ccm Ammoniak nach P. Ruh[5]), um rascheres Trocknen zu bewirken; in diesem Falle ist es gut, auch dem darauffolgenden Farbbade entsprechend Alkohol zuzusetzen, um die Bildung von Schlieren zu verhindern.

Es genügt ein oberflächlicher Contact des Farbstoffs mit der Bromsilber-Gelatine, um eine nachweisbare Farbensensibilisirung zu erzielen. Man kann z. B. Bromsilber-Gelatineplatten durch Ueberziehen mit gefärbtem Collodion oder alkoholischen Lösungen (welche nicht tief eindringen) sensibilisiren, worauf zuerst Abney[6]), dann Ives[7]) aufmerksam machten; jedoch ist diese Art der Sensibilisirung in den meisten Fällen ganz ungenügend[8]), man erhält sehr unempfindliche Platten, weil der Farbstoff am besten wirkt, wenn er innig mit dem Bromsilber vermischt ist[9]). Dennoch gibt es einzelne Fälle, wo rein alkoholische Farbstofflösungen zum Sensibilisiren erfolgreich verwendet werden können, z. B. gibt alkoholische Cyaninlösung, auf Bromsilber-Gelatineplatten aufgetragen und getrocknet, allerdings eine schlechte Sensibili-

1) Fertige Emulsionsplatten in Eosinlösung gebadet, sind viermal mehr empfindlich für Gelbgrün, als dieselbe Emulsion (in geschmolzenem Zustande) mit der Farbe gemischt (Schumann, October 1885). Aehnliches gilt für Erythrosin und alle Farben der Eosin- und Cyaningruppe.

2) Phot. Wochenbl. 1885. S. 395; 1886. S. 49.

3) Mallmann und Scolik (Phot. Corresp. 1886. S. 140).

4) W. Eckhardt (Phot. Corresp. 1897. S. 124).

5) Phot. Corresp. 1898. S. 243.

6) Phot. News. 1888.

7) Ives machte den Vorschlag, die Gelatineplatten mit einer alkoholischen Farbstofflösung (1 : 1700) zu überziehen, wonach getrocknet, dann mit Wasser abgewaschen und getrocknet wird (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1890. S. 59), was Bothamley ohne Nutzen fand (a. a. O.).

8) Wellington, Prinzle (Phot. News. 1888. S. 415).

9) H. W. Vogel (Phot. Mitth. 1888. Bd. 25, S. 117).

sirung; legt man aber die Platten schliesslich noch für kurze Zeit in Wasser, so quillt die Emulsion auf, es löst sich etwas Cyanin und dringt oberflächlich ein, und die Platte zeigt in nassem Zustande gute Orange-Empfindlichkeit (s. S. 182).

Ein deutlicher Beweis, wie Farbstoffe je nach ihrer Behandlung beim Sensibilisiren von Trockenplatten verschieden wirken können, liefert z. B. das Cyanin, welches H. Hinterberger[1]) genau studirte.

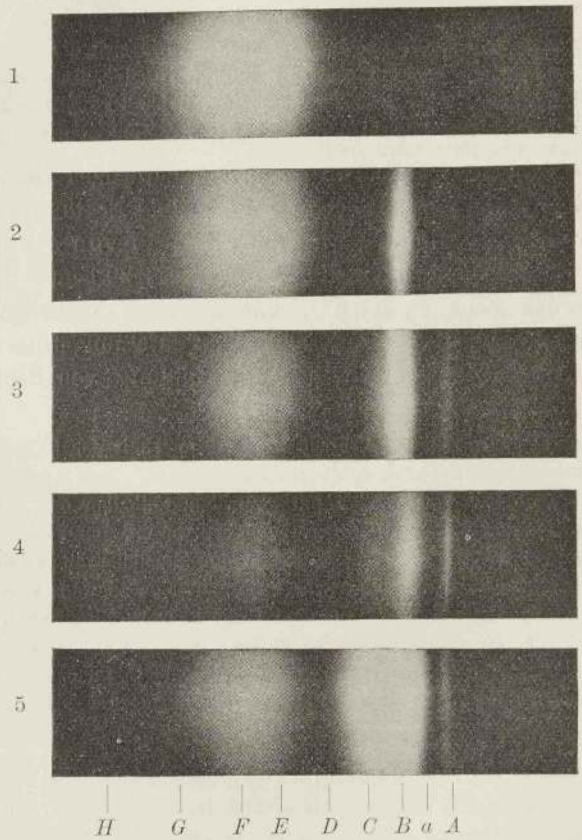


Fig. 14.

Er äussert sich hierüber folgendermaassen:

Weissenberger empfahl die Bromsilber-Gelatineplatten in sehr verdünnter Cyaninlösung (1 : 5000000), welche mit einer Spur Essigsäure farblos gemacht war, zu baden und dann zu trocknen; die Essigsäure verdampft und lässt das Cyanin wieder mit blauer Farbe zurück, welche bei dieser geringen Concentration wenig sensibilisirt (Fig. 14, Nr. 1), so dass das Orange kaum wirkt. Nr. 2 zeigt den Effect eines 10 mal, Nr. 3 eines 100 mal und Nr. 4 eines 1000 mal concentrirteren Farbbades nach Weissenberger's System (Essigsäurezusatz).

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 379.

1. Bei Steigerung des Cyaningehaltes nimmt die Blauempfindlichkeit ab und die Empfindlichkeit für Orange, Gelb, Gelbgrün und Roth zu.

2. Die Empfindlichkeit für letztere Farben mit Ausnahme des schmalen Stückes bei *A* wird bei sehr hohem Cyaningehalte in Folge von Schirmwirkung abgeschwächt.

Die beste Variante der Weissenberger'schen Methode war: Baden in einem Gemisch von 1 Liter Wasser, 2 ccm alkoholischer Cyaninlösung (1 : 500) und Zusatz von einem Tropfen Essigsäure; Badedauer 1 bis 2 Minuten, dann Trocknen.

Debenham empfahl: Baden der Platte in rein alkoholischer Cyaninlösung (1 : 2000), Trocknen an der Luft in absolut finsterem Raume (was einige Minuten dauert), Baden in reinem Wasser (2 bis 3 Minuten lang) und Exponiren in nassem Zustande.

Die Schlussergebnisse der Hinterberger'schen Vergleichung waren:

1. Schumann's Methode (s. S. 169) ist unsicher, gibt meist unreine und verschleierte Platten.

2. Weissenberger's Methode ist sicher; die Platten arbeiten sehr klar, sind ziemlich empfindlich, jedoch erstreckt sich ihre Empfindlichkeit nur auf Blau und einen schmalen Bezirk im Orange zwischen *C* und *D*.

3. Debenham's Methode ist sicher; die Platten sind ziemlich rein und sehr empfindlich. Die Farbenempfindlichkeit erstreckt sich über Roth, Orange, Gelb, Gelbgrün und Blau bis Dunkelblau und ist nur durch Minima im Roth bei *a* und Grün zwischen *E* und *F* unterbrochen (Fig. 14, Nr. 5). Als Nachtheil derselben ist anzuführen, dass sie feucht exponirt werden müssen.

Gemische von Cyanin und Chinolinroth (sog. „Azalin") können sowohl in neutraler, als ammoniakalischer, als essigsaurer Lösung angewendet werden.

XV. Praktisch verwerthbare Sensibilisatoren für Blaugrün und Grün.

Die gewöhnlichen Bromsilber-Gelatineplatten besitzen neben ihrer enormen Empfindlichkeit für Ultraviolett, Violett und Blau eine geringe Empfindlichkeit für Hellblau an der Grenze gegen Grün. Schon nächst der Fraunhofer'schen Linie *F* vermindert sich die Wirkung des Sonnenspectrums auf Bromsilber-Gelatine stark.

Nur wenige Farbstoffe bewirken eine Sensibilisirung, welche sich an die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers im Blaugrün eng anschliesst und auf diese Weise ein geschlossenes Band der Sensibilisirung gegen Grün gibt. Für spectralanalytische Zwecke, bei welchen der Bezirk um die Fraunhofer'sche Linie *F* zu photographiren ist, leistet nach den Erfahrungen des Verfassers immer noch Jodbromsilber-Emulsion (Silberoxydammoniak-Methode) mit 5 Proc. Jodsilber (höchstens 10 Proc. Jodsilber) die besten Dienste, weil diese Platten immerhin ein ganz erhebliches Stück weiter gegen Grün empfindlich sind als reine Bromsilber-Gelatineplatten.

Eine weiter gegen Grün fortschreitende Wirkung kann man mittels Sensibilisatoren erzielen, welche aus den Reihen der gelben oder

orangefarbigen Farbstoffe entnommen werden. Diese besitzen im Allgemeinen Absorptionsbänder im Blau bis Blaugrün, und zwar um so weiter vorschreitend gegen Grün, je mehr die Nuance des Farbstoffs sich dem Orange nähert. Dementsprechend findet man unter ihnen Farbstoffe, welche für Blaugrün bis Grün das Bromsilber sensibilisiren.

Von gelben Farbstoffen kommen einige als Sensibilisatoren für Dunkelgrün und Grün in Betracht. Zu den brauchbaren dieser Art gehören die Acridinfarbstoffe. Zuerst wurde als Grünsensibilisator dieser Gruppe das Chrysanilin (Nitrat des Diamidophenylacridin) entdeckt. Es wirkt sowohl in neutraler als ammoniakalischer Lösung.

Nach Lohse[1]) und Eder[2]) verändert Chrysanilin die Wirkung des Sonnenspectrums auf damit gefärbte Bromsilber-Gelatine in merkwürdiger Weise: Die Wirkung des Violett und Ultraviolett sinkt, im Blau (bei $G^2/_3 F$) zeigt sich eine intensive Schwärzung, welche gegen E allmählich abnimmt, durch das Grün fortläuft und vor D verschwindet (Curve 26, Fig. 9). Dadurch erscheint die Curve, verglichen mit jener des reinen Bromsilbers, weiter nach Grün verschoben (Eder). Chrysanilin (bezogen von Schuchard in Görlitz) wird als Bad benutzt, welches man durch Mischen von 2 ccm der warm gesättigten alkoholischen Lösung von Chrysanilin auf je 100 ccm Wasser herstellt. Darin werden die Trockenplatten 2 bis 3 Minuten lang gebadet. Ein stärkerer Zusatz der Farbstofflösung bewirkt zwar eine unscheinbare Verbreiterung des Sensibilisirungsbandes, doch wird die Gesammtempfindlichkeit bedeutend herabgesetzt. Ammoniakzusatz wirkt nachtheilig (Ruh[3]).

Grössere Empfindlichkeit weisen Badeplatten mit Acridingelb[4]) von der Firma A. Leonhard in Mühlheim (Hessen) auf. Der Farb-

---

1) O. Lohse fand in einer Concentration von 0,004 g Farbstoff, 2 ccm Ammoniak und 100 ccm Wasser als Sensibilisatoren für Gelbgrün und Grün: Chrysanilin, salpetersaures Chrysanilin, salzsaures Diamidoazobenzol. Dagegen nicht oder wenig wirksam folgende gelbe Farbstoffe: Orthonitrophenol, Orthonitroanilin, Paranitroanilin, Metanitroanilin, Thymochinon, Phenanthrochinon, Chrysophansäure, Tropäolin OO, Quercitrin, Gelbholzextract, Aloe, Diamidobenzol, Amidoazobenzol, Nitrosodimethylanilin, Picraminsäure, Martiusgelb, Diamantgelb, Tropäolin J (Phot. Archiv. 1884. S. 221; auch Phot. Mitth. Bd. 21, S. 130).

2) Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, December 1884.

3) Phot. Corresp. 1898. S. 243.

4) Acridingelb und Orange wurden von Eder und Valenta als gute Grünsensibilisatoren erkannt (Phot. Corresp. 1894. S. 227).

stoff ist das Chlorhydrat des Diamido-Dimethylacridins; er ist in Wasser schwer, in heissem Alkohol leichter mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz löslich. Man muss zur Sensibilisirung gesättigte wässerige Lösungen verwenden, oder besser gesättigte alkoholische Lösungen mit gleichen Theilen Wasser verdünnen. Acridingelb-Bromsilber-Gelatineplatten zeigen die günstigste Grünempfindlichkeit indem beim Photographiren des Spectrums (im Sonnenspectrographen) ein geschlossenes Band von $D^1/_2E$ bis gegen das Violett auftritt. Aus diesem Grunde wird das Acridingelb nicht nur für die Spectrumphotographie, sondern auch zu Zwecken des polychromen photographischen Druckes brauchbar sein.

Die beste Wirkung gibt nach Ruh ein Bad (Dauer der Einwirkung 2 Minuten) von 30 bis 50 ccm einer alkoholischen, heiss gesättigten filtrirten Acridingelblösung mit 100 ccm Wasser. Dabei tritt der Uebelstand auf, dass die photographische Platte ziemlich intensiv gelb gefärbt wird und nach dem Fixiren die Gelatine erst wieder mit Alkohol entfärbt werden muss. Ammoniakhaltiges Vorbad oder Zusatz von Ammoniak zum Farbbade ist zu vermeiden, da Zersetzung des Farbstoffs eintritt.

Auch Acridinorange (Eder und Valenta), dann Acridinorange NO (bezogen von Leonhardt in Mühlheim), sowie das verwandte Benzoflavin II (von der Farbenfabrik Oehler in Offenbach) wirken günstig im Grün bis um D ins Gelb (Eberhard[1]); der letztgenannte Farbstoff gibt eine schöne Wirkung continuirlich von Blauviolett bis E; bei Concentration tritt ein Maximum bis E bis F auf.

Tropäoline wirken im Allgemeinen schwach, jedoch zeigen nitrirte Tropäoline, z. B. Helianthin, etwas bessere Wirkung (Eder).

Salzsaures Diazoamidobenzol sensibilisirt in schwach ammoniakalischer Lösung für Grün.

Fluoresceïn ist ein gelber Farbstoff, welcher in ammoniakalischer Lösung Bromsilber-Gelatineplatten für Grün mässig sensibilisirt (vergl. Curve 20, Fig. 9, wo auch ersichtlich ist, dass die nassen Fluoresceïnplatten andere Sensibilisirungsverhältnisse zeigen als die trockenen); die geringe Wirkung des Fluoresceïns hindert seine Verwendung in der Praxis[2]). Das Benzylfluoresceïn (Chrysolin) wirkt ähnlich, nur erstreckt sich die Wirkung weiter ins Gelb. Auch das Chlorfluoresceïn, ferner Binitrofluoresceïn, Tetranitrofluoresceïn, Chlornaphthalinsäure, Nitrobenzylfluoresceïn sind schlechte Sensibilisatoren mit geringer Wirkung im Grün.

---

1) Phot. Corresp. 1899. S. 142; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 103.

2) Es ist bemerkenswerth, dass Fluoresceïnsilber für Bromsilber-Collodion ein kräftiger Sensibilisator ist, dagegen wirkt Fluoresceïn für Gelatineplatten nur wenig.

XVI. Sensibilisatoren für Grün bis Gelb.

Während Fluoresceïn auf Bromsilber-Gelatine nur ein schwacher Sensibilisator ist[1]), erweisen sich die höher bromirten oder jodirten Abkömmlinge desselben als ganz gewaltige Sensibilisatoren für Grün bis Gelb. Der Hauptrepräsentant dieser Gruppe lebhaft rother Farbstoffe ist das Eosin (Natriumsalz des Tetrabromfluoresceïn[2]). Die Sensibilisatoren der Eosingruppe schliessen ihr Sensibilisirungsband allerdings nicht an das Band der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers an, sondern lassen zwischen Hellblau und Blaugrün ein Minimum der Wirkung erkennen, so dass die Farbensensibilisirung erst für Grün, Gelbgrün und mehr oder weniger weit bis Orangegelb deutlich wird. Je mehr violett die Nuance der Eosinfarbstoffe ist, desto weiter ins Orange reicht das Sensibilisirungsband. Jedoch wirken die verschiedenartigen Farbstoffe in ganz variabler Weise auf die Gesammtempfindlichkeit der gefärbten Platte ein, so dass ihre praktische Verwendbarkeit hierdurch in hohem Grade beeinflusst wird.

Die bedeutendste Wirkung als Sensibilisator für Grün bis Gelb hat das Erythrosin (Natriumsalz des Tetrajodfluoresceïn), welches von Eder als mächtigster Sensibilisator dieser Gruppe erkannt und in die Photographie (1884) eingeführt wurde[3]).

Das Eosin zeigt das Maximum der Sensibilisirung zwischen *E* und *D* mehr im Grün, ohne die Fraunhofer'sche *D* zu erreichen, während Erythrosin das Sensibilisirungsband weiter gegen Gelb (bis ins Orangegelb über *D* hinaus) hinausrückt. Letzteres gibt bei farbentonrichtigen Aufnahmen besser den Helligkeitswerth von Gelb als das erstere und ertheilt den Bromsilber-Gelatineplatten im Allgemeinen eine höhere Empfindlichkeit für Gelbgrün als Eosin. Allerdings fehlt den Erythrosinplatten die Rothempfindlichkeit, sie sind aber die beliebtesten orthochromatischen Platten des Handels, sobald es nicht speciell auf Rothempfindlichkeit ankommt.

Für Dreifarbendruck ist mitunter Eosin vorzuziehen, weil es sich besser auf die Wiedergabe des Grün allein beschränkt und die Negative contrastreicher werden, als bei Anwendung von Erythrosin. Es ist die Empfindlichkeitssteigerung durch Erythrosin im Grüngelb viermal grösser als bei Eosin.

---

1) Fluoresceïnsilber ist für Bromsilber-Collodion aber ein kräftiger Grünsensibilisator.

2) Es ist bemerkenswerth, dass Monobromfluoresceïn schwach wirkt.

3) Vergl. „Zur Geschichte der orthochromatischen Photographie mit Erythrosin" (Phot. Corresp. 1890. S. 455).

Durch Eintritt von 2 bis 4 Atomen Chlor in das Eosin erhält man das Phloxin, welches eine rothe Farbe mit Blaustich ist; durch Eintritt von Chlor in Erythrosin steigt der Blaustich noch mehr. Diese letzteren bläulichrothen Farben heissen Rose bengale, wovon es mehrere Sorten gibt. Das Rose bengale, welches dem Dichlortetrajodfluoresceïn entspricht, untersuchte Eder[1]); ein anderes Rose bengale, das dem Tetrachlortetrajodeosin entspricht, geben Eder und Valenta[2]) als jenen Sensibilisator der Eosingruppe an, welcher besonders weit für Orange ($D^1/_4 C$) sensibilisirt, aber an Gesammtempfindlichkeit weit hinter dem Erythrosin zurückbleibt.

Bei Gegenwart von Ammoniak tritt die Wirkung bei Erythrosin und Eosin bedeutend kräftiger hervor und erstreckt sich dann — reichliche Belichtung vorausgesetzt — weiter gegen die weniger brechbaren Strahlen. Zwischen der Hauptwirkung im Blau und dem schwächeren Maximum im Gelbgrün tritt bei Erythrosin und ähnlichen Farben noch ein weniger deutliches bei E auf, welches den Uebergang der Wirkung im Gelb und Blau vermittelt.

Auch die anderen Eosinfarben erwiesen sich als optische Sensibilisatoren für Gelbgrün und Gelb, nämlich: Methyleosin (Methylerythrin), Aethyleosin, Phloxin (Kalisalz des Tetrabromdichlorfluoresceïn), Cyanosin (Methyläther des Phloxin) und Safrosin (Bromnitrofluoresceïn). Das Band der Sensibilisirung liegt zwischen jenem von Eosin und Rose bengale, je nach Lage des Absorptionsstreifens. Die erzielbare Lichtempfindlichkeit ist jedoch nicht bei allen gleich (vergl. S. 157).

Lässt man das Sonnenlicht durch gelbes Glas oder eine Lösung von Kaliumbichromat (1 : 1000) fallen, bevor es in den Spalt des Spectralapparates eintritt, so wird das Ultraviolett, der grösste Theil des Violett und Blau bedeutend geschwächt. Dadurch steigt die relative Helligkeit des Spectrums im Gelbgrün, Gelb und Orange. Durch Eosin in richtiger Weise gefärbte Bromsilber-Gelatine gibt dann ein Spectrumbild, in welchem die Schwärzung im Gelbgrün diejenige im Blau etc. weitaus überwiegt.

Sowohl bei Erythrosin als bei Eosin steigt die Gelbempfindlichkeit mit der Concentration[3]) der Sensibilisirungsflüssigkeit bis zu einem gewissen Grade.

---

1) Phot. Corresp. 1884. S. 95 und später (Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Dec. 1885).

2) Ueber neuere Arten von blaustichigem Rose bengale s. Eder und Valenta (Phot. Corresp. 1894. S. 227).

3) V. Schumann badete Bromsilberplatten in ammoniakalischen Erythrosinlösungen von folgender Concentration: a) 1 : 170 000, b) 1 : 85 000, c) 1 : 28 000, d) 1 : 14 000, e) 1 : 7000; es erschien:

	das Blau	das Gelb	also Blau Gelb
bei a	mit 13 bis 14 Secunden,	mit 5 bis 6 Secunden	wie 1 : 2 bis $2^1/_2$
„ b	„ 14 „	„ 4 bis 5 „	„ 1 : 3 bis $3^1/_2$
„ c	„ 12 bis 13 „	„ 2 „	„ 1 : $6^1/_2$
„ d und e	„ 6 bis 8 „	„ 1 „	„ 1 : 6 bis 8.

Die Emulsion gewann also mit Vermehrung des Farbstoffs an Gesammt- und Gelbempfindlichkeit; auch gewann der Beleg im Gelb an Intensität, und konnte die Zunahme der Kraft noch bei den beiden stärksten Lösungen bemerkt werden (Phot. Corresp. 1889).

O. Ruh bestimmte über Anregung von Eder an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien die günstigsten Sensibilisirungsarten einiger Eosinfarbstoffe und verwandter Substanzen, sowie ihre relative Wirkung.

Als beste Vorschrift für Erythrosin-Badeplatten wurde gefunden:

Erythrosin (Tetrajodfluoresceïnnatrium) wirkt in rein wässeriger Lösung schwächer als bei Zusatz von Ammoniak; am günstigsten jedoch mit Ammoniakvorbad mit folgenden Concentrationen:

Vorbad:

Wasser	100 ccm,
Ammoniak	2 „

Darin werden die Platten während 2 Minuten gebadet und dann in das Farbstoffbad von

Wasser	100 ccm,
Ammoniak	2 „
Erythrosinlösung 1 : 500	6 „

während 2 Minuten gebracht. Dann wird im Finstern getrocknet. Das Vorbad wirkt sehr günstig ein und steigert die Empfindlichkeit bedeutend. Der Ammoniakzusatz von 2 ccm auf je 100 ccm Wasser ist als Maximum anzusehen; darüber hinaus entsteht häufig Schleier; manche Platten vertragen sogar nur 1 ccm Ammoniak.

Die nach obigem Recepte hergestellten Platten zeigen hohe Empfindlichkeit und ein breites intensives Sensibilisirungsband von D bis in das Grün ($D^3/_4E$); dasselbe ist breiter und besser gegen Blau anschliessend, als bei anderen Arten der Sensibilisirung. Die Blauempfindlichkeit erscheint etwas gedrückt. Derartige Erythrosinplatten wurden als Normalplatte für die vergleichenden Spectrumphotographien mit den folgenden Farbstoffen benutzt.

Ein wesentlich gesteigerter Zusatz von Erythrosin ist nicht zu empfehlen, da die Gelbempfindlichkeit bis zu einer gewissen Grenze zwar dieselbe bleibt, das Sensibilisirungsband im Gelbgrün jedoch schmäler wird, da die allzu grossen Farbstoffmengen in der Schicht den Zutritt von Licht, entsprechend ihrer Absorption, hindern und sogen. „Schirmwirkung“ veranlassen. Bei Ueberladung mit Farbstofflösung wird die Gesammtempfindlichkeit namhaft herabgesetzt.

Eine nach dem gleichen Recepte[1]) mittels Eosinlösung (Tetrabromfluoresceïnkalium) hergestellte Eosinplatte zeigt sich im gelbgrünen

---

1) Von Eosin kann man übrigens die doppelte Menge Farbstoff als wie beim Erythrosin nehmen, denn es tingirt schwächer.

Bezirke viermal unempfindlicher als die Erythrosinplatte. Auch ist das Sensibilisirungsband schmäler und schroff ansteigend.

Günstiger wirksam als gewöhnliches Eosin erwiesen sich Aethyleosin (Kalisalz des Tetrabromfluoresceïnäthyläthers) und Methyleosin (Kalisalz des Tetrabromfluoresceïnmethyläthers), bezogen von Monnet & Co., die ein breiteres Band und ein wenig schrofferes Maximum zeigten. Auch ist die Empfindlichkeit der beiden letztgenannten Farbstoffe eine höhere als die des gewöhnlichen Eosins. Da das Sensibilisirungsmaximum dieser Farbstoffe annähernd an derselben Stelle liegt, wie beim gewöhnlichen Eosin (oder nur unbedeutend weiter gegen Gelb zu), so könnte für eventuelle praktische Arbeiten das Eosin durch Aethyl- oder Methyleosin ersetzt werden[1]). Phloxin (Tetrabromdichlorfluoresceïn) wirkt ähnlich.

Rose bengale (Tetrajodtetrachlorfluoresceïnkalium) erreicht wohl auch im günstigsten Falle nie die Empfindlichkeit des Erythrosins, sensibilisirt aber weiter gegen Orange (bis etwas über *D*). Es muss dreimal verdünnter als das Erythrosinbad angewendet werden[2]).

Eosinsilber ist ein rother Niederschlag, welcher sich beim Mischen von Eosin mit Silbernitrat bildet. Die Farbe ist mehr bläulichroth als jene des Eosins; in Ammoniak löst sich der Niederschlag unter Zersetzung, indem sich Eosin und Silberoxydammoniak bildet; beim Verdunsten bildet sich wieder Eosinsilber und bleibt zurück. Auch in Essigsäure löst sich Eosinsilber. Der Absorptionsstreifen liegt weiter gegen Orange, als jener von Eosin.

Eosinsilber ist für sich allein lichtempfindlich, wie Robert Amory im Januar 1878 bekannt machte (Journ. Phot. Society of Great Britain, Juni 1884). H. W. Vogel theilte mit, dass Bromsilber-Gelatine sehr stark für Gelb sensibilisirt und gab an, dass Eosinsilber in Gelatine-Emulsion eine etwa zehnmal grössere Gelbempfindlichkeit bewirkt als Eosin allein. Auch wird das Sensibilisirungsmaximum weiter gegen das rothe Ende des Spectrums vorgeschoben (Phot. Mitth. Bd. 23, S. 74).

Obernetter stellte auf diese Weise orthochromatische Platten bereits im Juni 1886 her;[3]) H. W. Vogel (mittels Eosinsilber oder Rose bengale-Silber) im Juni 1886, oder mit Erythrosinsilber im November 1886 (Eder, Phot. Corresp. 1887. S. 36). Man mischt entweder den Farbstoff unmittelbar mit Silbernitrat und Ammoniak oder fällt nach Mallmann und Scolik (Nov. 1886; Phot. Corresp. 1887. S. 37) Erythrosinsilber, wäscht es und löst es in wässerigem Ammoniak; dieselben fällen 50 ccm einer Erythrosinlösung (1 : 1000) mit Silbernitrat, waschen den Niederschlag und lösen ihn in 2 bis 4 ccm Ammoniak und 20 ccm Wasser, worauf man die Flüssigkeit mit Wasser auf 200 bis 300 ccm verdünnt und die Platten darin badet (Phot. Corresp. 1886. S. 589; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1887. S. 312). Diese Platten arbeiten jedoch häufig schleierig.

Ueber Obernetter's und Vogel's Vorschrift s. unten.

---

1) Entscheidend ist die charakteristische Curve in der Region der Sensibilisirung für die jeweilige praktische Verwendung (s. S. 173 und folgendes Capitel).

2) Ruh, Phot. Corresp. 1898. S. 243.

3) Vergl. Obernetter, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1889. S. 139.

Dr. E. Zettnow fand (Phot. Corresp. 1889), dass Erythrosinsilber bei Gegenwart von Bromkalium zersetzt wird (in Bromsilber und Erythrosin), dass jedoch der Farbstoff das Bromsilber in Lösung hält und zwar ungefähr das $2^1/_2$ bis 7 fache seines Gewichtes. Aehnlich verhält sich Chlor- und Jodsalz.

In reinem Wasser löst sich Erythrosinsilber im Verhältnisse von 1 : 60 000 bis 1 : 80 000, je nach der Sorte des Erythrosins.

Methyleosinsilber löst sich in 1125 Theilen Wasser; Rose bengale-Silber dagegen erst in 100 000 Theilen Wasser.

Bei Eosinsilber und Methyleosinsilber ballt sich der in Wasser vertheilte Niederschlag nach 6 bis 8 Tagen zusammen und setzt sich am Boden fest, bei Rose bengale-Silber und Erythrosinsilber lässt sich der Niederschlag tadellos noch nach Monaten aufschütteln.

Dr. Zettnow untersuchte Eosin, Erythrosin, Methyleosin und Rose bengale sowie deren Silberverbindungen im Spectrum und fand:

1. Dass Erythrosin und Erythrosinsilber den anderen Eosinen so ausserordentlich überlegen ist, dass nur dieser Farbstoff in Betracht kommen kann, wenn es sich darum handelt, eine Platte von starker Gelb- und hoher Gesammtempfindlichkeit herzustellen.

2. Es zeigte sich, dass der Unterschied zwischen der mit dem reinen Farbstoff und seiner Silberverbindung gefärbten Emulsion sehr gering ist; durchschnittlich zeichnet die Silberverbindung eine Wenigkeit brillanter. Unter Umständen genügt schon der Bromkalium- oder Chorgehalt des in der gewaschenen Emulsion zurückgehaltenen Wassers, um die Silberverbindungen umzuwandeln. Nach Zettnow hat man in solchen Fällen bei Gelatine-Emulsionen die schliessliche Wirkung nicht der Silberverbindung zu verdanken, sondern dem freien Erythrosin[1]). Versetzt man absichtlich Erythrosin-Emulsion mit einer löslichen Silberverbindung, so dass dieselbe vorherrscht, so erhält man je nach der Menge des leicht reducirbaren Silbersalzes schwachen oder starken dichroitischen Rothschleier.

3. Die Eosine und die wässerigen Lösungen ihrer reinen Silberverbindungen zeigen dasselbe Spectrum, dagegen die festen Silberverbindungen ein anderes; besonders auffallend ist der Unterschied bei Rose bengale-Silber.

Zur Herstellung von Erythrosinsilber-Emulsion stellt Zettnow eine Bromsilber-Mutter-Emulsion her, welche 2 Proc. Jodsilber enthält; diese ist im Allgemeinen empfindlicher als reine Brom-Emulsion und schädigt die orthochromatische Wirkung nicht. Die Emulsion (z. B. Eder's Silberoxydammoniak-Emulsion) muss sehr gut gewaschen werden, schliesslich in vielmal gewechseltem destillirtem Wasser, um alle Spuren löslicher Bromide zu entfernen. Das Erythrosinsilber wird hergestellt aus 2 g reinem Erythrosin (von Schuchard in Görlitz oder aus Höchst a. M.), welches in 250 ccm destillirtem Wasser gelöst und filtrirt wird. Die Lösung wird auf 70 bis 80 Grad C. erwärmt, mit 1 g Silbernitrat gelöst, in 20 ccm Wasser versetzt; der rasch sich absetzende Niederschlag von Erythrosinsilber wird auf einem Filter gesammelt, mit der Spritzflasche ein- bis zweimal gewaschen und dann der Niederschlag in einen Glaskolben oder ein Messgefäss von 200 ccm gebracht (genaue Marke bei 200 ccm!). 1 ccm der gut aufgeschüttelten Flüssigkeit entspricht also 10 mg des ursprünglich ver-

---

1) Auch nach E. Vogel ist nicht nur Erythrosin (Tetrajodfluoresceïnnatrium), sondern auch Erythrosinsilber ein kräftigerer Sensibilisator, sowohl für Gelatine- als Collodionplatten, als Eosin und Eosinsilber (Phot. Mitth. Bd. 34, S. 218).

wendeten Erythrosins. Vor dem Gebrauche fügt man zu 10 ccm dieser Erythrosinsilber-Flüssigkeit tropfenweise verdünntes Ammoniak (1 : 10), soweit um den rothen Niederschlag gerade aufzulösen (unter Vermeidung jedes Ammoniaküberschusses). Man versetzt dann 1 kg geschmolzener Bromsilber-Gelatine-Emulsion mit 10 ccm Silbernitratlösung (1 : 500) und fügt dann 10 ccm der ammoniakalischen Erythrosinsilberlösung zu. Der Zusatz von Silbernitrat soll lediglich Reste von Alkali-Bromiden oder Chloriden zersetzen.

Derartige Erythrosinsilberplatten haben dieselben Sensibilisirungsbänder, wie die mit Erythrosin gefärbten; ihre Gesammtempfindlichkeit ist gleich jener der Mutter-Emulsion, während reine Erythrosinplatten (ohne Silbernitrat) in der Substanz gefärbt nur beiläufig die halbe Empfindlichkeit gegen Tageslicht aufweisen, als die Mutter-Emulsion; allerdings letztere haltbarer ist als erstere (Zettnow, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1890. S. 170).

Erythrosin- oder Erythrosinsilberplatten weisen bei der Prüfung im Spectrum gegenüber Petroleumlicht eine achtmal grössere Empfindlichkeit gegen Gelb als gegen Blau auf. Im Sonnenspectrum ist die Anfangswirkung im Blau und Gelb gleich gross, bei längerer Belichtung nimmt aber die Deckung im Gelb rascher zu, so dass man immerhin die Gelbempfindlichkeit zwei- bis dreimal grösser als die Blauempfindlichkeit setzen kann. Trotzdem werden bei der Photographie von farbigen Pigmenten mittels der Camera die gelben Stellen nicht genügend kräftiger als die blauen reproducirt (Zettnow, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1890. S. 173).

In der Reihe der Eosinfarbstoffe finden wir also vortreffliche, allen Anforderungen der Praxis entsprechende Sensibilisatoren für Grün, insbesondere Gelbgrün und Gelb. Dies gilt nicht nur von den Farbstoffen der Eosingruppe im engeren Sinne des Wortes, sondern auch von entfernteren Verwandten der Eosinfarbstoffe, welche gleichfalls Fluoresceïn zum Ausgangspunkte haben.

Naphtofluoresceïn (von Bayer & Co. in Elberfeld) ist ein guter Sensibilisator, dessen Sensibilisirungsband drei Maxima aufweist, und zwar liegt das stärkste Maximum bei *D*, während die beiden schwächeren Maxima im Orange und gegen Roth zu liegen. Das Band wächst mit steigendem Farbstoffgehalt des Sensibilisirungsbades in Bezug auf Breite und Intensität und es ergab sich als bestes Recept das folgende:

Vorbad:

Wasser	100 ccm
Ammoniak	2 „

Man badet darin die Trockenplatte durch 2 Minuten, lässt hierauf gut abtropfen und bringt dieselbe ins

Farbstoffbad:

Wasser	100 ccm
Ammoniak	2 „
Naphtofluoresceïnlösung 1 : 500	12 „

Die Platte wird 2 Minuten darin belassen und hierauf getrocknet. Bei Ueberladung mit Farbstoffzusatz (z. B. 24 ccm Farbstofflösung auf 100 ccm Wasser) leidet das Band in Bezug auf Breite. Die Blauwirkung ist nicht so stark herabgedrückt

wie bei Rose bengale oder Erythrosin, so dass sich bei der Photographie farbiger Objecte mit viel Blau die Anwendung einer dunkleren Gelbscheibe empfehlen dürfte.

Bromnaphtofluoresceïn (von Bayer & Co. in Elberfeld) gibt ein schmales Sensibilisirungsband. Steigender Farbstoffgehalt des Sensibilisirungsbades macht das Band zwar breiter und intensiver. doch ist dasselbe selbst bei dem günstigsten Farbstoffzusatze von 12 ccm der Lösung 1 : 500 auf je 100 ccm Wasser und 2 Proc. Ammoniak nicht befriedigend (Ruh[1]).

Die Rhodaminfarbstoffe sind in chemischer Beziehung verwandt mit den Eosinfarbstoffen und wirken auch sensibilisirend für Gelbgrün[2]), ohne an Wirksamkeit bei der Herstellung orthochromatischer Platten das Erythrosin zu erreichen.

Das Rhodamin wurde zuerst von Waterhouse[3]) als Sensibilisator angegeben, dann von Bothamley[4]) versucht und gute Sensibilisirung für Grüngelb mit einem Maximum nächst D und einer schwachen Orangewirkung bis über D gefunden; der Farbstoff verträgt Ammoniak. Seine Wirkung wird aber von Erythrosin übertroffen. Später untersuchten Eder und Valenta[5]) eine Anzahl von verschiedenen Rhodaminfarbstoffen von der badischen Anilin- und Sodafabrik, von welchen Rhodamin 2 B (d. i. Tetraäthylrhodaminäthylester) ein Sensibilisirungsband von $E^3/_4 D$ bis $D^1/_2 C$ liefert. Auch Rhodamin 10 G (von Bindschedler in Basel) sensibilisirt von E bis D, aber Erythrosin ist überlegen (Eberhard[6]).

Die Sachareïne sind Farbstoffe, welche sehr gut als Sensibilisatoren wirken; das Saccharoeosin steht bezüglich seiner Constitution dem Eosin nahe und sensibilisirt fast wie dieses (Valenta[7]).

Cyclamin, welches gleichfalls zu den Fluoresceïnderivaten gehört[8]), wirkt noch weiter ins Orange als Rose bengale. Bei hoher Concentration [100 ccm Wasser, 10 ccm Farblösung (1 : 500), 2 ccm Ammoniak, 1 ccm Silbernitrat (1 : 50)] reicht das Sensibilisirungsband von $C^1/_2 D$ bis E (Eberhard[9]).

Pyronin (von Leonhard in Mühlheim) ist verwandt den Rhodaminfarben. Es sensibilisirt mässig (weniger als Eosin) für Grün bei $E^2/_3 D$ (Weissenberger[10]). Acridinscharlach, ein Gemisch von Pyronin und Acridinorange, gibt ein kräftiges Sensibilisirungsband im Grün (Valenta).

Aber auch unter der Reihe anderer rother Farbstoffe, welche mit dem Eosin gar nicht verwandt sind, finden sich gute Sensibilisatoren.

Chinolinroth ist ein rother Farbstoff, welcher schön fluorescirt und ein guter Sensibilisator für Grün und Gelb ist (H. W. Vogel). Die Wirkung des Spectrums ist beiläufig jener auf Erythrosinplatten ähnlich, jedoch gibt letzteres kräftigere Bilder

---

1) Phot. Corresp. 1898. S. 243.

2) Eder und Valenta, Phot. Corresp. 1894. S. 227. — Vergl. auch Eberhard, Phot. Corresp. 1899. S. 84.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1891. S. 423.

4) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1892. S. 392.

5) Phot. Corresp. 1894. S. 227.

6) Phot. Corresp. 1899. S. 84.

7) Phot. Corresp. 1899. Januarheft.

8) Es ist Thiodichlortetrabromfluoresceïn. — Das ähnlich zusammengesetzte Rose des alpes wirkt analog.

9) Phot. Corresp. 1899. S. 83.

10) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 513.

und ist viermal empfindlicher im Gelbgrün. Es wird gegenwärtig für sich allein nicht als Sensibilisator verwendet, wohl aber in Gemischen mit Cyanin.

Chinolinroth. Das Sensibilisirungsband liegt beiläufig zwischen jenem des Erythrosin und Rose bengale, jedoch zeigt letzteres eine intensivere Sensibilisirung im Orangegelb. Als bestes Recept ist anzusehen: Wasser 100 ccm, Chinolinrothlösung 1 : 500 1 bis 2 ccm, worin die Platten gebadet werden (ohne Ammoniak-Vorbad).

Höherer Farbstoffzusatz drückt die Allgemeinempfindlichkeit herab und hat auf die Verbreiterung des Sensibilisirungsbandes keinerlei Einfluss. Die Empfindlichkeit der sensibilisirten Stelle im Gelbgrün ist viermal geringer als die des Erythrosins (Ruh).

Die Benzidinfarbstoffe, deren Hauptrepräsentant das Congoroth ist, und wozu Benzopurpurin, Bordeaux extra, α-Naphtolroth gehören, sind orangerothe bis violettrothe Farbstoffe, welche für Gelbgrün bis Gelb (zwischen E und D) sensibilisiren. An diesen Farbstoffen stellt Eder zuerst den Einfluss von isomeren Farbstoffen auf Bromsilber fest[1]). Das hierher gehörige Congo, Benzopurpurin, Benzopurpurin $4B$, dann Orange R, Orseilline, Bordeaux extra, Rouge Suisse, α-Naphtholroth sind orangerothe bis violettrothe Farbstoffe, welche chemisch verwandt sind. Die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers im Sonnenspectrum wird durch diese Farbstoffe um ein breites Band im Grün bis Gelb oder Orange (E bis über D) erhöht. Die Sensibilisirung schliesst enge an das normale Spectrumbild auf Bromsilber an; ein scharf ausgeprägtes Maximum ist bei geringem Farbstoffzusatze nicht zu beobachten, sondern die Wirkung des Lichtes setzt sich von E bis D (oder bei Benzopurpurin $4B$, Congo und den mehr tiefrothen Farben mitunter bis über C) fort. Bei stärkerem Farbstoffzusatze trennt sich die Wirkung im Gelbgrün von jener im blauen Theile des Spectrums durch eine Stelle schwächerer Empfindlichkeit, oder die Empfindlichkeit gegen die Strahlen von E bis D wird in höherem Grade gesteigert, als für Strahlen von E bis F (s. Curve 4; die punktirte Curve stellt den Verlauf des Spectrumbildes bei längerer Belichtung dar. Als Sensibilisatoren wirken diese Farbstoffe weniger als Eosinfarben.

Congorubin (von der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation) sensibilisirt im breiten Bande von Gelbgrün bis Orange (C bis $D^2/_3E$); am besten in der Mischung I: 10 ccm Farblösung (1 : 500), 2 ccm Ammoniak und 200 ccm Wasser (Valenta[2]).

Safranin ist ein mittelmässig guter Sensibilisator für Grün. Seine Wirkung erstreckt sich bei genügend langer Belichtung bis etwas über D. Die Wirkung im Grün stieg bei Eder's Versuchen zu keinem starken Maximum an, sondern verläuft bis E, wonach die Curve der Wirkung gegen Blau rasch aufsteigt (Curve 25). Auch gewisse Arten von Ponceau bewirken einen ähnlichen Effect, z. B. Ponceau $3R$, Phenolponceau, Biebericher Scharlach (die letzteren wohl nur in geringem Grade), sowie Grenadin (ein Abfallsproduct bei der Anilinroth-Erzeugung), welches bei kurzer Belichtung das Spectrumbild an beiden Enden verkürzt und kräftiger macht, bei längerer aber bis D sensibilisirt (Eder[3]).

Anilinroth sensibilisirt schwach für Gelbgrün ($E^2/_3D$), Säurefuchsin aber gar nicht. Rothes Corallin wirkt ziemlich schwach (im Gelb) und zwar bei Gegenwart von Ammoniak. Naphthalinroth (Magdalaroth) gibt ein Maximum bei D im Gelb, aber die Empfindlichkeit ist nicht gross.

---

1) Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, Juni 1886.

2) Phot. Corresp. 1897. S. 129 u. 185.

3) Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, December, 1884.

XVII. Sensibilisatoren für Orange und Roth.

Der älteste ziemlich gute Orangerothsensibilisator ist Cyanin. Da Cyanin durch lange Zeit der einzige bekannte, praktisch verwendbare Orangesensibilisator war, so gewann er ziemliche Verbreitung und wird noch ab und zu im Dreifarbendruck benutzt. Die besten Methoden der Verwendung des Cyanins s. S. 170. Cyanin ist durch mehrere andere Roth- und Orangesensibilisatoren aber nicht nur erreicht, sondern überholt worden.

Cyanin ist bei Bromsilber-Gelatine ein ziemlich guter Sensibilisator für Orange und Roth, wie Eder gleichzeitig mit Schumann fand. Dies gilt in erster Linie vom Jodcyanin, das ist das gewöhnliche Cyanin (Chinolinjodcyanin). Bei kurzer Exposition erhält man neben der kräftigen Blauwirkung auch eine weniger starke Wirkung zwischen D und C ($D^1/_3 C$ bis $D^1/_2 C$), während im Grün und Gelb nur wenig von einer Schwärzung bemerkbar ist (Curve 14). Bei längerer Belichtung erstreckt sich die Wirkung vom blauen Theil continuirlich bis nach B im Roth. Dabei tritt ein Minimum der Wirkung vor E auf ($F^2/_3 E$); dann folgt ein schwaches, nicht immer leicht erkennbares Maximum vor D ($E^3/_4 D$) und das erwähnte stärkere bei $D^1/_2 C$. Die überwiegende Hauptwirkung erfolgt aber, falls man kein gelbes Glas vorschiebt, im Blau (Curve 14). Ganz ähnlich verhält sich Chlor-Cyanin, Sulfat-Cyanin und Nitrat-Cyanin, jedoch wirkt das Jod-Cyanin betreffs der Empfindlichkeit der damit gefärbten Platten am günstigsten, bei allen vier Cyaninarten liegt das Maximum der Orangeempfindlichkeit an derselben Stelle. Die Gesammtempfindlichkeit der Cyaninplatten gegen weisses Licht ist geringer als die von ungefärbten Platten (vielleicht $^1/_{10}$ oder $^1/_5$), die relative Orangeempfindlichkeit jedoch mehr als 100 mal grösser (Eder).

Gemische von Cyanin mit Chinolinroth verwendete H. W. Vogel zur Erzeugung seiner Azalinplatten, welche Obernetter und Perutz in München fabricirten. Chinolinroth ist ein guter Sensibilisator für Grün und Gelb, während die Rothempfindlichkeit durch einen Zusatz von Cyanin erreicht wird. Mallmann und Scolik analysirten das Azalin und machten dessen Zusammensetzung bekannt; sie fanden, dass das Mischungsverhältniss von Chinolinroth und Cyanin, welches dem Azalin entspricht, 10 : 1 ist. Sie empfehlen 1 g Chinolinroth in 500 ccm Alkohol zu lösen und eine Lösung von 0,1 g Cyanin in 50 ccm Alkohol zuzusetzen. Die Bromsilberplatten können in einer Mischung dieser Farbstofflösungen mit 100 Th. Wasser und etwas Ammoniak gebadet werden (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1888. S. 310; Phot. Corresp. 1886. S. 335).

Gemische von Cyanin mit Eosin oder Erythrosin wurden öfter verwendet, um die mangelnde Rothempfindlichkeit der letzteren durch Cyanin zu corrigiren. Curve 18, Fig. 9 zeigt das Spectrumbild auf Cyanin-Eosinplatten; die punktirte Curve entspricht einem Ueberschuss von Eosin, die ausgezogene einem Ueberschuss von Cyanin. Diese Farbstoffgemische zeigen jedoch nicht die reine Wirkung eines jeden einzelnen; der eine beeinträchtigt den andern. Bei schwachem Lichte dominirt die Eosin- oder Erythrosinwirkung unverhältnissmässig stark. Man verwendet diese Gemische derzeit wohl wenig in der Praxis.

Giffard combinirte Cyanin mit Phosphin (Phosphin ist = Chrysanilin s. S. 172), um Orange- mit Grünempfindlichkeit zu vereinigen (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 173); Dr. Neuhaus mit Glycinroth (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1900. S. 188).

Unter den violetten Theerfarbstoffen finden wir Orangesensibilisatoren, welche in der Regel ihr Sensibilisirungsmaximum mehr im Gelb bis Orangegelb besitzen, während die blauen Farbstoffe meistens weiter gegen Roth zu sensibilisiren; dies geht z. B. aus den Curven Fig. 8, S. 158 hervor, wo die Sensibilisirungsmaxima von Methylviolett etc. nach Eder's Spectrumphotographie (1884; s. S. 142) skizzirt sind. Neuere, stärker sensibilisirende Sorten von Anilinviolett, nämlich Aethylviolett von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, welches bei Gelatineplatten ein kräftiges Maximum zwischen *C* und *D* und ein zweites schwächeres bei $D^1/_3 E$ gibt, ferner Formylviolett *S*, 4 *B*, von Cassella

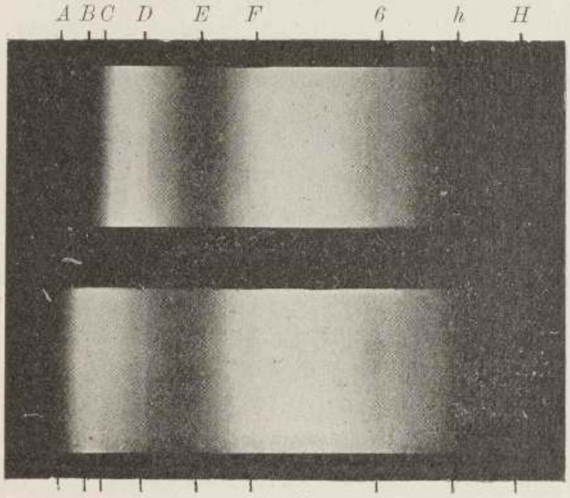


Fig. 15.
Spectrumphotographie auf Bromsilber-Gelatine mit *a*) Formylviolett, *b*) Wollschwarz 4 *B*.

in Frankfurt a. M., untersuchte E. Valenta[1]). Das Formylviolett wirkt selbst bei sehr kurzen Belichtungen kräftig. Es ist das saure Natriumsalz der Tetraäthyldibenzylpararosanilindisulfosäure, und bildet ein blauviolettes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit blauvioletter Farbe löst. Die wässerige Lösung färbt neutrales Bromsilber leicht an. Der Farbstoff gibt, in der Verdünnung 1 : 50 000 mit 1 bis 2 Proc. Ammoniak als Badeflüssigkeit angewandt, ein kräftiges Band von *C* bis *D*, mit deutlichem Maximum bei $C^1/_2 D$. Bei längerer Belichtung tritt noch ein zweites, von *D* bis $D^3/_4 E$ reichend, hinzu, so dass das Sensibilisirungsband bei langer Belichtung von *C* bis fast nach *E* reicht, wobei es der Blauwirkung an Kraft nicht viel nachsteht. Fig. 15 zeigt die Spectrumphotographie (Gaslicht; kleiner Spectrograph à viridi directe) auf einer Formylviolett-Badeplatte nach E. Valenta.

1) Phot. Corresp. 1900; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1900.

Unter den blauen Alizarinfarbstoffen finden sich gleichfalls Rothsensibilisatoren.

Die Gruppe der Alizarinfarbstoffe ist von Eberhard[1]) genau untersucht worden. Als Rothsensibilisator wirkt z. B. Alizarinblau, oder noch besser Alizarinblaubisulfit[2]) (Eberhard). Die Mischung des Farbstoffes mit Ammoniak zersetzt sich aber rasch und muss stets frisch bereitet werden.

Badet man ca. 3 Minuten eine hochempfindliche Schleussner-Platte in folgender Mischung:

Alizarinblaubisulfit, Wasserlösung 1 : 500 . . .	4 ccm,
Ammoniak	1 „
Wasser	100 „

trocknet (das Trocknen muss möglichst rasch erfolgen!) und belichtet sie im Spectrographen, so zeigt sich die hohe Empfindlichkeit für die Gegend *C* bis *A*, und zwar tritt etwa zwischen *B* bis *C* eine stärkere, zwischen *B* bis *a* eine etwas schwächere, von *a* bis über *A* eine kräftige Wirkung auf; die Intensitätsunterschiede zwischen diesen drei Bezirken sind übrigens nicht gross. Bei längerer Belichtung ist noch ein grosses Stück Infraroth wirksam. Die Sensibilität fällt von Blau, wo die Wirkung sehr stark ist, bis *E* langsam, dann rascher, hat bei *D* ein Minimum, steigt dann bei *C* rasch wieder an und verläuft in der oben beschriebenen Weise. Die Rothempfindlichkeit zwischen *C* bis *A* ist gut. Bei Zusatz einiger Tropfen Silbernitratlösung ist die Wirkung eine noch viel kräftigere, die Empfindlichkeit noch viel weiter in das Ultraroth gehend. Verwendet wurde folgendes Bad während 3 Minuten:

Alizarinblaubisulfit, in Wasser gelöst (1 : 500) .	4 ccm,
Ammoniak	1 „
Silbernitratlösung (1 : 40)	6 bis 10 Tropfen,
Wasser	100 ccm.

Solche Platten müssen natürlich möglichst bald verwendet werden und sind nur kurz haltbar. Das Maximum um die *A*-Linie herum hebt sich noch kräftiger ab (Eberhard[3]).

Anthracenblau (Schuchard) steigert die Rothempfindlichkeit.

Anthracenblau *WGG* in Teigform (von der Badischen Anilin- und Sodafabrik) gibt in Mischungen von 100 ccm Wasser, 6 ccm Farblösung (5 : 1000) und 2 ccm Ammoniak eine kräftige Sensibilisirung von Roth bis Gelb ($B\,{}^1\!/_2\,C$ bis über *D*) (Valenta).

Die mit dem Magdalaroth verwandten blauen und violetten Farbstoffe: Naphtylblau, Naphtylviolett, Azocarmin, Azindonblau sind mittelmässige Rothsensibilisatoren (Valenta[4]).

Die besten Orange- und namentlich Rothsensibilisatoren wurden in den letzten Jahren unter grossen Gruppen wenig brillant gefärbter, sondern mehr oder wenig blauschwarzer, grauvioletter und dunkel-

---

1) Phot. Corresp. 1896. S. 375.

2) Zuerst von Waterhouse (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1890. S. 309 und 1891. S. 432), dann von Rayleigh und Higgs (ebend. 1892. S. 392) empfohlen.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 447.

4) Phot. Corresp. 1897. S. 129 u. 185.

brauner Farbstoffe gefunden, welche unausgesprochene, ja sogar tintenartig getrübte Farbennuancen aufweisen.

Die erste Angabe, dass unter dieser Kategorie von Farben gute Rothsensibilisatoren sind, machte Eder, nachdem er die unter den Namen „Induline“ sowie „Nigrosine“ in den Handel kommende schwärzlichblauen oder grauvioletten Farbstoffe untersucht hatte. Er theilt mit[1]), dass jene Induline oder Nigrosine, darunter das „Bleu Coupier“, welche aus Nitrobenzol und salzsaurem Anilin hergestellt sind, gut im Orange sensibilisiren, ebenso Indulin aus Nitrophenol.

Bleu Coupier bewirkt eine Sensibilisirung für die weniger brechbaren Strahlen, welche dadurch bemerkenswerth ist, dass sich zwei Maxima geltend machen: Eines im Grün, das andere im Orange bei $D\,{}^1\!/_2\,C$[2]).

Wird dieser Farbstoff als wässeriges Bad (2 bis 6 ccm einer Lösung 1 : 400 auf 100 ccm Wasser nebst $^1/_2$ bis 1 Proc. Aetzammoniak) angewendet, so tritt das Maximum im Orange stärker hervor (die Mitte des Maximums auf dem photographischen Spectrumbilde liegt bei $\lambda = 623$ mm Wellenlänge). Jedoch ist eine schwach sensibilisirende Wirkung für die gesammten weniger brechbaren Strahlen bis über *A* bemerkbar, was besonders bei Anwendung gelber Schirme (z. B. Chrysoidinlösung) hervortritt; die Partie von *D* bis *C* (oder *B*) prägt sich besonders deutlich aus, dagegen ist die Wirkung im äusseren Roth schwächer (die Wirkung dieses Farbstoffes bei kürzerer und längerer Belichtung zeigt Curve 3). Natürlich verhalten sich andere Handelssorten des nach dem „Nitrobenzolverfahren“ hergestellten Indulin im Spectrographen analog. Immer tritt das charakteristische Maximum zwischen *C* und *D* auf[3]).

Beim Indulin aus Nitrophenol und salzsaurem Anilin fand Eder (1884 a. a. O.), dass es bei genügend langer Belichtung eine sensibilisirende Wirkung vom Grün bis ins äusserste Roth gibt. Bei dieser Sorte bemerkt man eine schwache Steigerung dieser sensibilisirenden Wirkung gegen das rothe Ende (*a* bis *A*). Diese selbe Sorte von Farbstoff stellt die Farbenfabrik von F. Bayer in Elberfeld als „Nigrosin *B*“ her und wurde unter dieser Bezeichnung auch von Eberhard besonders empfohlen.[4]) Dieser Farbstoff war (nebst Alizarinblaubisulfit, s. d.) der erste Rothsensibilisator, welcher gut bis ins dunkle Roth von *B* bis *A* wirkte und überdies seine Wirkung über Orange, Gelb und Grün erstreckte; allerdings ist die Orangeempfindlichkeit nicht so bedeutend wie beim Cyanin[5]),

1) Sitzungber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1884.

2) Eder, Ueber das Verhalten der Haloïdverbindungen des Silbers etc. siehe Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, II. Abth., Bd. 90, Dec.-Heft 1884.

3) Bei reichlicher Belichtung verbreitet sich das Maximum und verschwimmt mit dem Maximum im Grün.

4) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 165 u. 382. — Eberhard untersuchte noch viele Nigrosinfarbstoffe (Phot. Corresp. 1896. S. 116 bis 124) und bezeichnete das Nigrosin *B* als einen der besten Rothsensibilisatoren.

5) Eberhard versuchte Nigrosin mit Cyanin und anderen Farbstoffen zu combiniren, jedoch mit geringerem Erfolge (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1897. S. 165).

aber die Rothempfindlichkeit des Nigrosins ist grösser. Bei mittlerer Concentration fand Eberhard fünf Sensibilisirungsmaxima zwischen *E* und *A*. Beim Arbeiten hinter rothen Gläsern, wie man es beim Dreifarbendruck benöthigt, ist die Nigrosinplatte der Cyaninplatte entschieden überlegen, falls man alles blaue, grüne und gelbe Licht bis über *D* hinaus durch genügend dunkelrothes Glas absperrt. Das durchfallende Orangeroth bis Roth gibt mit Cyaninplatten meistens nur flaue Negative, mit Nigrosin aber bei kürzerer Belichtung kräftige Matrizen.

Nach W. Eckhardt[1]) ergab die spectrographische Prüfung der Nigrosinplatten drei Sensibilisirungsmaxima. Das erste, sehr kräftige Sensibilisirungsband beginnt vor der Fraunhofer'schen Linie *A*, steigt steil an und fällt bei *B* steil ab; das zweite, schwache Band liegt in *C* und das dritte reicht von $C^1/_3 D$ bis wenig über *D* mit einem Maximum bei $C^2/_3 D$. Ferner stellt Eckhardt sehr interessante sensitometrische Versuche über die Empfindlichkeit von gewöhnlichen Bromsilberplatten, dann Eosin-, Cyanin- und Nigrosinplatten hinter Blau-, Grün- und Roth-Lichtfiltern an.

Nach Ruh[2]), welcher sich mit demselben Gegenstande weiter beschäftigte, ist die beste Receptur für Nigrosin *B* die folgende: Die Gelatine-Trockenplatten werden in einem Vorbade von 80 ccm Wasser, 20 ccm Alkohol und 2 ccm Ammoniak während 2 Minuten gebadet, dann in das eigentliche Farbbad gebracht, welches aus

Wasser	70 ccm,
Alkohol	20 „
Ammoniak	1 „
Nigrosinlösung in Wasser (1 : 500)	10 „

besteht; hierin badet man 4 Minuten lang und spült eventuell noch in einem zweiten (ganz ebenso zusammengesetzten) Bade ab. Diese Nigrosinplatten zeigen nicht nur das Maximum bei *α* bis *B* im Dunkelroth, sondern auch die beiden anderen Maxima im Orange und im Gelbgrün deutlich. Bei Aufnahmen hinter Rothscheiben (für Dreifarbendruck) ist helles Licht erforderlich.

Die weitere Suche nach Rothsensibilisatoren unter den schwärzlichen, bräunlichen oder schmutzig gefärbten Farbstoffen wurde namentlich von Valenta und Eberhard fortgesetzt und sie fanden Sensibilisatoren, welche an Rothempfindlichkeit das Nigrosin *B* übertreffen.

Unter den schwarzen und braunen Theerfarbstoffen sind besonders gute Rothsensibilisatoren (nach Valenta[3]) das Diazoschwarz *BHN*, ferner das Benzonitrolbraun (von der Anilinfarbenfabrik Beyer in Elberfeld) und das Wollschwarz 4*B* und 6*B*.

Das Diazoschwarz gibt unter Verwendung des Ruh'schen Ammoniakvorbades (80 ccm Wasser, 20 ccm Alkohol und 2 ccm Ammoniak) und 50 ccm Farbstofflösung 1 : 500 auf 700 ccm Wasser, 200 ccm Al-

1) Phot. Corresp. 1897. S. 124; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 388.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 482.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 485.

kohol, 10 ccm Ammoniak als Farbstoffbad unter Einhaltung des oben geschilderten Vorganges der Plattenbehandlung, ein sehr kräftiges Band von B bis $D\,^1/_4\,E$, dessen Maximum bei $C\,^1/_3\,D$ liegt.

Ein Vergleich mit Nigrosin B derselben Fabrik (s. o.) ergab, dass Diazoschwarz *BHN* viermal so empfindlich im Roth ist als dieser Farbstoff. Das Diazoschwarz ist somit sehr gut mit Rothfiltern für Dreifarbendruck-Negative verwendbar.

Noch grössere Empfindlichkeit bei grosser Kraft der Sensibilisirung erreicht man mit dem von derselben Firma in den Handel gebrachten Benzonitrolbraun. Dieser Farbstoff, in gleicher Weise wie das Diazoschwarz zur Präparation von Trockenplatten verwendet, gibt ein breites Sensibilisirungsband von $C\,^1/_2\,D$ bis über E mit dem Maximum $D\,^1/_2\,E$. Es reicht nicht so weit in den rothen Theil des Spectrums hinüber, als dies beim Diazoschwarz und beim Nigrosin der Fall ist, aber genügend weit für farbentonrichtige Aufnahmen von Gemälden, indem es für die orangerothen und gelben Strahlen relativ sehr empfindlich ist (sechsmal so empfindlich als Nigrosin).

Wollschwarz $4\,B$ von der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation ist nach E. Valenta (Phot. Corresp. 1900. Bd. 37) ein sehr kräftiger Sensibilisator, der schon bei kurzer Belichtung kräftig wirkt. Man erhält in diesem Falle bereits ein breites Band von A bis über D reichend, mit einem undeutlichen Maximum bei B. Bei längerer Belichtung kommt ein zweites verwaschenes Band von $D\,^1/_4\,E$ bis fast nach E reichend, dessen Maximum verschwommen ist, hinzu. Dieser Farbstoff ist für praktische Zwecke sehr gut verwendbar[1]). Zur Herstellung von Badeplatten mit Wollschwarz taucht man die Bromsilber-Gelatine-Platten zuerst in eine verdünnte Ammoniaklösung (2 ccm Ammoniak und 100 ccm Wasser) während 2 Minuten und bringt dann in ein Gemisch von 5 ccm Wollschwarzlösung (1 : 500), 100 ccm Wasser und 1 ccm Ammoniak während 2 Minuten und trocknet die Platten in mässig erwärmten, absolut finsteren Räumen über Nacht[2]). Fig. 15 zeigt die Wirkung des Spectrums (Gaslicht) auf eine mit Wollschwarz sensibilisirte Platte. Setzt man Wollschwarz direct der geschmolzenen Bromsilber-Gelatine-Emulsion vor dem Giessen auf die Platten zu, so wirkt weder Wollschwarz noch Diazoschwarz so günstig, wie beim Badeverfahren.

---

1) Wollschwarzplatten hinter Rothfilter erfordern ungefähr dieselbe Belichtungszeit bei Tageslicht, als Eosinplatten hinter Grünscheiben.

2) Allzurasches Trocknen mit Ventilatoren scheint die Wirkung der Farbstoffe anders zu beeinflussen, als langsameres Trocknen an freier Luft.

Unter den schwärzlichen oder bräunlichen Farbstoffen befinden sich noch viele andere Farbstoffe, welche Beachtung in hohem Grade verdienen, und deren Anwendung insbesondere bei Spectralaufnahmen sich sehr nützlich erweisen dürfte. Zu erwähnen sind nach Valenta folgende:

Farbstoffe von Dahl in Barmen: Alkalirothbraun *GR*, Band von *C* bis *E* reichend, Maximum bei *D* kräftig — beste Concentration 4 ccm der Lösung 1 : 500 auf 100 ccm Wasser und 2 ccm Ammoniak. Alkaligranat gibt ein kräftiges Band von *B* bis *E* reichend mit einem Maximum bei *D*. Beste Concentration 10 ccm der Lösung 1 : 500 auf 100 ccm Wasser und 2 ccm Ammoniak.

Farbstoffe von Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.: Dianilschwarz *G* gibt ein kräftiges Band von $C^1/_4 D$ bis $D^3/_4 E$ reichend mit einem Maximum bei *D* liegend. Die beste Concentration ist 3 ccm der Lösung 1 : 500 auf 100 ccm Wasser und 2 ccm Ammoniak. Ein Ammoniakvorbad wirkt günstig.

Dianilschwarz *R* gibt bei längerer Belichtung ein kräftiges Band von *C* bis *E* reichend, welches zwei Maxima: eines bei $C^3/_4 D$ und ein zweites verwaschenes nach *D* erkennen lässt. Bei Verwendung der eingangs beschriebenen Methode mit Vorbad unter Anwendung von 5 ccm Farbstofflösung auf 100 ccm Farbbad erhält man Platten, welche jene mit Nigrosin-Präparation bezüglich Empfindlichkeit im Roth viermal übertreffen.

Farbstoffe der Farbwerke Leopold Cassella in Frankfurt a. M.: Diamineralblau wirkt kräftig, Bänder von $C^1/_5 D$ bis *D* und von *D* bis $D^1/_2 E$. Diamintiefschwarz *Cr*[1]) gibt zwei Bänder $B^1/_2 C$ bis *D* und bei $D^1/_2 E$, das letztere ist schwach und tritt erst bei längerer Belichtung hervor. Wirkt kräftig.

Baumwollenschwarz *B* (von der Badischen Anilin- und Sodafabrik) gibt selbst bei geringer Concentration kräftige Wirkungen; bei 3 bis 4 ccm auf 100 ccm Wasser und 2 ccm Ammoniak erhält man ein kräftiges Band von *B* bis $C^3/_4 D$, Maximum $C^1/_3 D$. Ein Ammoniakvorbad wirkt günstig. Diazoschwarz 3*B* ist ein Benzidinfarbstoff; er wirkt bereits in Verdünnungen von 0,5 ccm auf 100 ccm Wasser und 2 ccm Ammoniak als kräftiger Sensibilisator. Die Wirkung reicht von *B* bis $D^3/_4 E$ (bei längerer Belichtung), Maximum $C^1/_3 D$. Palatinschwarz 4*B* wirkt als Sensibilisator für die rothen Strahlen des Spectrums; es gibt bei längerer Belichtung ein kräftiges Band von *A* bis *D* reichend (Maxima bei *a* und *B*).

Benzonitroldunkelbraun wirkt sehr kräftig im orangegelben, gelben und gelbgrünen Theile des Spectrums, das Sensibilisirungsband reicht von $C^1/_2 D$ bis über $D^3/_4 E$ mit einem Maximum bei $D^1/_2 E$. Neu-Toluylenbraun wirkt ebenfalls günstig. Die beste Wirkung wurde mit der Marke *M* erzielt. Dieselbe gibt eine kräftige Sensibilisirung im rothen und gelbrothen Theile des Spectrums. Es traten zwei Maxima, und zwar bei $C^1/_2 D$ (kräftiges Band von *B* bis *D* reichend), und bei $D^1/_4 E$ (schmales, schwaches Band) auf. Die Gesammtempfindlichkeit der Platten wird wenig gedrückt.

Plutoschwarz *G* gibt ein sehr kräftiges Band von *B* bis $D^3/_4 E$ mit den beiden Maxima $C^1/_3 D$ und $D^1/_3 E$. Plutoschwarz *R* wirkt ebenfalls sehr kräftig und gibt unter Anwendung der eingangs gegebenen Vorschrift mit 5 ccm Farbstofflösung 1 : 500 auf je 100 ccm Bad viermal so empfindliche Platten als Nigrosin *B*. Das Band von *B* bis $D^3/_4 E$ mit den beiden Maxima $C^1/_2 D$ und $D^1/_3 E$ tritt scharf hervor, und dürfte dieser Farbstoff praktisch verwendbar sein (Valenta).

---

1) Ist ein Triazofarbstoff der Diaminschwarzgruppe. Die Farbstoffe der Diaminschwarzgruppe sind zumeist Sensibilisatoren. Concentration: 2 ccm Farbstofflösung 1 : 500, 2 ccm Ammoniak und zweiprocentiges Ammoniakvorbad.

Verschiedene Nigrosine, sowie Carbidschwarz, welche gute Rothsensibilatoren sind, untersuchte Eberhard[1]).

Carbidschwarz *BO* (von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel) bewirkt (100 ccm Wasser, 5 ccm Farblösung (1 : 500) und 2 ccm Ammoniak) gute Sensibilisirung für Roth (*A* bis *B* schwach, *B* bis *E* sehr kräftig, Maximum der Sensibilisirung *C* bis *B*) und übertrifft sogar Diazoschwarz *BHN*. Auch Toluiylenschwarzblau *B*, sowie Azomauve (von Oehler in Offenbach) wirkt ähnlich, wenn auch nicht so stark (Eberhard[2]).

Glycinroth und Glycincorinth (von Kinzlberger in Prag) wurden von Eberhard[3]) und Valenta[4]) als Sensibilisatoren für Gelbgrün bis Roth erkannt. Speciell Glycinroth sensibilisirt von Grün *E* bis $B\,^1/_2C$ ins Roth ziemlich gleichmässig (mit Ammoniakvorbad analog dem Diazoschwarz, s. S. 185), eignet sich zu farbentonrichtigen Aufnahmen,[5]) Spectrumphotographie und wird von Valenta, sowie Neuhauss auch zum Sensibilisiren von kornlosen Emulsionen für Lippmann's Process empfohlen.

Malachitgrün, Methylgrün, Jodgrün (schwaches Sensibilisirungsband bei *C* im Roth) sind schwach wirkende Sensibilisatoren; auch Chlorophyll wirkt schwach (Eder).

Coeruleïn oder besser Coeruleïnsulfit, ein grünlicher Farbstoff, sensibilisirt bei Gegenwart von Ammoniak für Roth (Eder), wird jedoch von anderen, neueren Rothsensibilisatoren, z. B. Nigrosin, Diazoschwarz, übertroffen.

Das Tetrabromresorufin (Ammoniaksalz) kommt als Irisblau von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel, gibt zwei schmale, aber kräftige Sensibilisirungsbänder bei *C* und $C\,^1/_3D$ (Valenta[6]).

Diazoresorufin ertheilt dem Bromsilber zwei Maxima der Sensibilisirung, eines im Grün (bei $\lambda = 560$), das andere im Orange (bei $\lambda = 614$); die Wirkung ist nicht unähnlich dem Bleu Coupier (Eder).

Sehr gut verwendbare Sensibilisatoren finden sich nach Valenta[7]) unter den Oxaminfarbstoffen der Farbwerke Friedrichsfelde, z. B. Oxaminscharlach*B*, Band von $C\,^4/_5D$ bis *D*; Oxaminviolett *GR*, Band von *D* bis *E*; Oxaminschwarz *BR*, Band von *C* bis *E* mit zwei Maxima bei $C\,^2/_3D$ und $D\,^1/_3E$, welche sehr kräftig wirken.

Diese Angaben geben sichere Anhaltspunkte zur Herstellung von farbenempfindlichen Platten mittels des Badeverfahrens, welche gegen

1) Phot. Corresp. 1899. S. 84.

2) Phot. Corresp. 1899. S. 84; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 102.

3) Phot. Corresp. 1899. S. 84; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 102.

4) Phot. Corresp. 1899. S. 539. Man fügt 12 bis 14 ccm Glycinrothlösung (1 : 500) auf 100 ccm der flüssigen Emulsion.

5) Die damit erhaltenen Negative leiden mitunter an Kraft und haben mässige Deckung (hinter Rothscheiben).

6) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 487.

7) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 184.

verschiedene Farbenbezirke des Spectrums in befriedigender Weise sensibel gemacht werden können und dann sowohl für die praktische Photographie[1]) als für die Spectralanalyse werthvolle Dienste leisten (vergl. Cap. „Orthochromatische Photographie", sowie „Sensitometrie" weiter unten).

XVIII. Vergleichung der Farbenempfindlichkeit verschiedener Plattensorten mit und ohne Sensibilisatoren.

Einen klaren Ueberblick über die Farbenempfindlichkeit verschiedener Plattensorten gegenüber dem farbigen Spectrum geben die Fig. 16—18. Es sind dies Reproductionen von Spectrumphotographien, welche bei Gaslicht mittels eines kleinen Glasspectrographen erhalten wurden; zur Orientirung sind die Positionen der Fraunhofer'schen Linien eingetragen. Es ergiebt sich zunächst die in diesem Werk wiederholt hervorgehobene Blauviolettempfindlichkeit des nassen Jodsilbercollodion (I); das Jodbromcollodion zeigt zwei Maxima der Empfindlichkeit, eines für Jodsilber, das andere für Bromsilber (II). Bei kurzer Belichtung reagirt die Bromsilber-Gelatineplatte für Hellblau bis Blauviolett (III), während bei verlängerter Belichtungszeit die Wirkung gegen Violett sich rasch weiter fortsetzt, dagegen in der Nähe von *E* (d. i. gegen Grün) sich sehr wenig bemerklich macht. In der Spectralregion zwischen *E* bis *A* (d. i. Grün, Gelb, Orange, Roth) kommt die Wirkung der Farbensensibilisatoren höchst auffallend zur Geltung. Das Fluoresceïn und einige seiner Abkömmlinge zeigen IV bis VIII. Man erkennt ganz deutlich, wie beim Eosin die Grünempfindlichkeit (ein Gaslicht) gegenüber der Blauempfindlichkeit eine mässige ist, während beim Erythrosin die Gelbgrünempfindlichkeit weit grösser ist; ferner geht klar aus den Spectrumphotographien hervor, wie die Sensibilisirungsmaxima beim Eosin, Erythrosin, Cyclamin und Sulfereïn schrittweise gegen Orangeroth vorgeschoben sind.

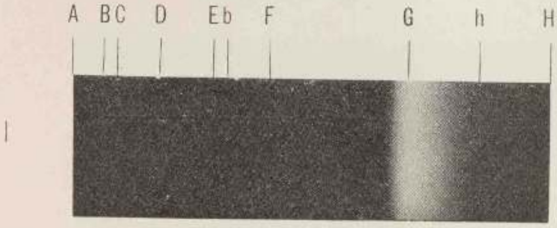
Die präcisen Sensibilisirungsbänder der genannten Eosinfarben fallen gegen das rothe Ende des Spectrums schroff ab. Das Glycinroth dagegen liefert sanft und breit verlaufende Sensibilisirungsbänder (IX), welche sich von Orangeroth über Gelb bis ins Grün erstrecken, aber

---

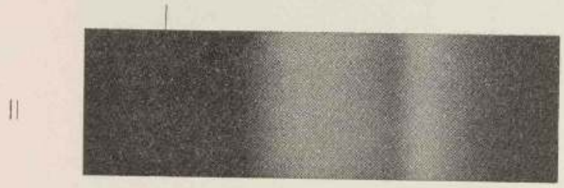
1) Die zahlreichen Drei- und Vierfarbendrucke, welche die K. K. graphische Lehr- und Versuchsanstalt in Wien bei der Pariser Weltausstellung 1900 ausstellte und die sehr correcte Farbenwirkung aufwiesen, waren mittels der hier geschilderten Sensibilisatoren hergestellt; die Platten hinter dem Rothfilter waren mittels Nigrosin, Wollschwarz oder Diazoschwarz sensibilisirt.

auch (wie fast alle Sensibilisatoren) ein Minimum der Wirkung zwischen *E* und *F* lassen.

Formylviolett(X) verlegt die Empfindlichkeit mehr gegen Orangeroth.



Nasses Jodsilbercollodion.



Nasses Jodbromsilbercollodion.

Bromsilber - Gelatine.

Bromsilber mit Fluoresceïn.

Bromsilber mit Eosin.

Fig. 16.

Die sensibilisirende Wirkung schwarzer Farbstoffe zeigen die Spectrumphotographien XI bis XV. Zunächst fällt das verschiedene

VI

Bromsilber mit Erythrosin.

VII

Bromsilber mit Cyclamin.

VIII

Bromsilber mit Sulfureïn.

IX

Bromsilber mit Glycinroth.

X

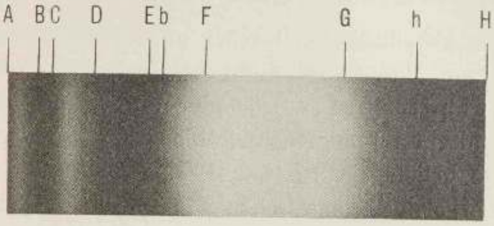
Bromsilber mit Formylviolett.

Fig. 17.

Verhalten der diversen Nigrosine auf, von denen manche ein Sensibilisirungsband, manche mehrere Bänder zeigen (s. o.).

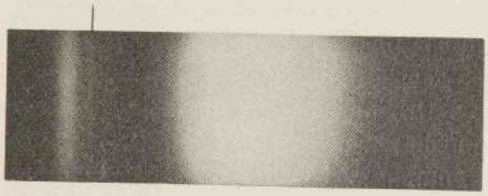
Plutoschwarz gibt sich, ebenso wie Diazoschwarz, als Sensibilisator für Orangeroth zu erkennen, während Wollschwarz ein ausgesprochener Roth-

XI



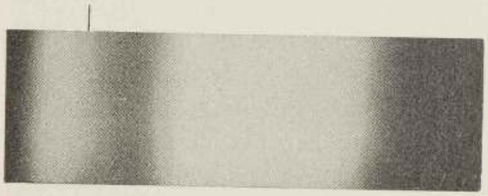
Bromsilber mit Nigrosin *B*.

XII



Bromsilber mit Nigrosin *T*.

XIII



Bromsilber mit Plutoschwarz.

XIV

Bromsilber mit Diazoschwarz *BHN*.

XV

Bromsilber mit Wollschwarz 4 *B*.

Fig. 18.

sensibilisator ist, dessen Wirkung sich bis an die Grenze des sichtbaren Spectrums im äussersten Roth bei der Fraunhofer'schen Linie *A* erstreckt.

XIX. Einfluss von farbigen Schirmen (Lichtfilter) auf die relative Farbenempfindlichkeit photographischer Platten.

Die relative Empfindlichkeit einer photographischen Platte gegen Blau, Grün, Gelb u. s. w. hängt nicht nur von der Beschaffenheit der sensiblen Schicht ab, sondern naturgemäss von der spectralen Zusammensetzung (Farbenmischung) der Lichtstrahlen, mittels welcher die photographische Platte belichtet wird (s. S. 165).

Die meisten orthochromatischen Platten des Handels bleiben an relativer Gelb-, Grün- und Rothempfindlichkeit stark hinter dem optischen Helligkeitseindrucke zurück, welchen das Auge empfindet, dagegen ist die photographische Blauempfindlichkeit der ersteren verhältnissmässig übertrieben gross; demzufolge erscheint in der photographischen Copie nach einem bunten Originale das Blau häufig viel zu hell.

Dämpft man die blauen Strahlen des elektrischen Bogenlichtes oder Tageslichtes durch Vorschalten von entsprechenden gelben oder grünen Gläsern, so kann man diesen Fehler bei der Wiedergabe des Farbtonwerthes farbiger Objecte corrigiren. Gelbes Lampenlicht (vergl. S. 164 u. 166) braucht diese Correctur nicht, oder in anderem Sinne. Nimmt man farbige Objecte bei gewöhnlichem Gas- oder Lampenlicht mittels Erythrosinplatten auf, so kommt das Gelbgrün enorm stark gegenüber der Blauwirkung zur Geltung, weil in der Lichtquelle das Blau relativ schwach vorkommt. Dasselbe Object gibt mit derselben Plattensorte aber bei Tageslicht oder elektrischem Bogenlicht eine weit stärkere Blauwirkung, weil eben die Lichtquelle reicher an blauen Strahlen ist. Die Anwendung von farbigen Schichten (Lichtfiltern) vor dem Objectiv, der Lichtquelle oder dem Originale ist deshalb ein wichtiger Behelf zur Abstimmung der photographischen Farbenwiedergabe im richtigen Helligkeitswerthe. Bei manchen photographischen Processen (Drei- und Vierfarbendruck) werden im Negativprocess gewisse Farben gänzlich unterdrückt und man muss die Farbensensibilisirung der photographischen Platten und Art der Lichtfilter in Einklang bringen.

Dies soll an einem Beispiele erörtert werden. Fig. 19 (1) zeigt die Photographie des farbigen Spectrumbandes einer Gaslampe[1]) auf einer Erythrosinplatte. Die Wirkung ist im Gelbgrün (D—E) sehr stark; bei E—F zeigt sich ein kleines Minimum der Empfindlichkeit; bei F—G die eigene Blauempfindlichkeit des Bromsilbers, wie sie bei kurzer Belichtung sich äussert. Schaltet man eine Lösung von Kalium-

1) Aehnlich wirkt eine Petroleumlampe.

bichromat (1 : 100 bis 1 : 400 in 1 cm dicker Flüssigkeitsschicht) vor den Apparat, so wird mehr oder weniger das blauviolette Licht verschluckt, so dass die Wirkung im Gelbgrün viel stärker als im Blau wird, ja die Blauwirkung kann ganz vernichtet werden (vergl. S. 155); Säuregrün dämpft das Orangeroth und Gelb, so dass ein ziemlich schmaler Streifen der Wirkung bei *E* bis *D* übrig bleibt, wenn man beide Substanzen (z. B. im Verhältnisse von 10 ccm Säuregrün [1 : 10000], 10 ccm Kaliumbichromatlösung [1 : 100] und 25 ccm Wasser

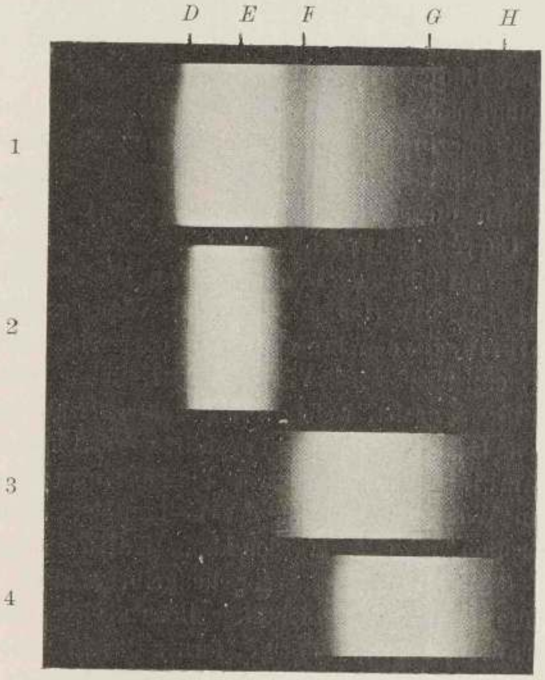


Fig. 19.
Spectrumphotographie auf einer Erythrosinplatte (Gaslicht, kleiner Glasspectrograph).
1. Freier Apparat. 2. Vorschaltung einer Lösung von Kaliumbichromat und Säuregrün.
3. Lösung von Kupferoxydammoniak. 4. Lösung von Methylviolett.

in 1 cm dicker Schicht) mischt (Fig. 19, 2). — Schaltet man blaue Flüssigkeiten, z. B. eine Lösung von Kupferoxydammoniak (30 g Kupfervitriol, 1000 ccm Wasser und Ammoniak bis zur Bildung von Kupferoxydammoniak), vor den Apparat ein, so wird das Roth, Orange, Gelb und Gelbgrün verschluckt und das Grün so gedämpft, dass auch bei Anwendung einer Erythrosinplatte nur noch die Wirkung von Blau und Blauviolett nebst ganz wenig Grün zur Geltung kommt, ungefähr in der Art, wie dies bei einer gewöhnlichen Bromsilber-Gelatineplatte ohne Lichtfilter der Fall ist (Fig. 19, 3). Wünscht man die Farbenwirkung

mehr gegen die violette Seite des Spectrums zu drängen, so muss man Lichtfilter einschalten, welche einen Theil des weniger brechbaren Endes des Spectrums absorbiren und nur blauviolettes Licht durchgehen lassen; in diesem Sinne wirken Methylviolett, Pyoctanin und andere violette Farbstoffe. Fig. 19 (4) zeigt die Wirkung eines solchen Violettfilters (in einer Concentration 1 : 10000 in 1 cm dicker Schichte) unter Anwendung einer Erythrosinplatte; eine gewöhnliche Bromsilber-Gelatineplatte würde sich ganz ebenso verhalten.

In der Regel stellt man die absorbirende Wirkung verschiedener Farbstoffe (resp. Farbstofflösungen) durch Curven dar und markirt die Fraunhofer'schen Linien (s. Fig. 20). Mit veränderter Concentration der Farbstofflösung oder Vermehrung der Dicke der absorbirenden Flüssigkeitsschicht ändert sich die Zusammensetzung des durchgelassenen Lichtes; bei der schematischen Darstellung der Absorptionsspectra deutet man dies Verhalten durch Einzeichnen mehrerer Curven an, wobei die niedrigeren Curven den geringeren Concentrationen entsprechen. Ein gut brauchbares Filter zur Dämpfung von Violett und Indigo ist die hellgelbe Pikrinsäure (Fig. 20, Curve 1); oder das etwas dunkler gelb gefärbte pikrinsaure Ammoniak;[1] oder Martiusgelb oder Naphtolgelb. Energischer wird Violett bis Hellblau von Kaliumbichromatlösung absorbirt, welche orangegelb gefärbt erscheint und durch verschiedene Concentration[2] gut regulirt werden kann (Fig. 20, 2). Das Ammoniumbichromat ist etwas dunkler orange gefärbt und auch leichter in Wasser löslich als das Kaliumsalz, so dass es zur kräftigeren Absorption verwendet werden kann. Kaliummonochromatlösung (1 : 25) erscheint dagegen sehr hellgelb, ähnlich wie Pikrinsäure. Sehr gute orangegelbe Lichtfilter liefern viele Theerfarbstoffe, namentlich Aurantia, Methylorange, ferner das in neuerer Zeit von Andresen empfohlene Auramin 0; das letztere ist leicht löslich, sowohl in Wasser als Alkohol, ist in chemisch reiner Form herzustellen (Amido-tetra-methyl-diamido-diphenylmethan) und wird von der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation erzeugt. Die Absorptionsspectra dieser orangegelben Farbstoffe sind in Fig. 20, 3 angedeutet.

Je mehr man die Dämpfung der Blauwirkung bei der Wiedergabe eines farbigen Originals wünscht, desto dunkler orange muss das Lichtfilter sein; es wird dann bei hinlänglich langer Belichtungszeit das Gelb, Grün und Roth bunter Objecte genügend

---

1) Bei Eosinplatten wirkt ein Lichtfilter von Ammoniumpikratlösung (1 : 200) für Dreifarbendruck günstig, für das Negativ zum Druck der Rothplatte.

2) Man kann mit einer Bichromatlösung von der geringen Concentration 1 : 1000 in 1 cm dicker Schicht den Versuch beginnen und stärkere Concentration, wie 1 : 500 und 1 : 200 folgen lassen.

Zeit finden, um ein entsprechendes photographisches Bild zu erzeugen. Bei guten „orthochromatischen“ Platten wird diese Verlängerung der Belichtungszeit eine mässige sein (z. B. die drei- bis zehnfache), bei schlecht sensibilisirten Platten wird aber die Belichtungszeit allzusehr verlängert, was unvortheilhaft ist und unter anderem in der Regel auch zu flauen Negativen führt (vergl. unten).

Die Verwendung von Gelbscheiben mit gewöhnlichen photographischen Platten hat keinen Zweck, weil kein genügender „orthochromatischer“ Effect dadurch erzielt wird. Wenn man auch das Blau des einfallenden Lichtbildes durch die vorgeschaltete Gelbscheibe dämpft, so hilft dies doch nicht über den Mangel einer genügenden Gelbgrünempfindlichkeit hinweg, welcher Mangel allen gewöhnlichen Bromsilber-Gelatineplatten eigen ist. Der kleine Antheil an Lichtempfindlichkeit für

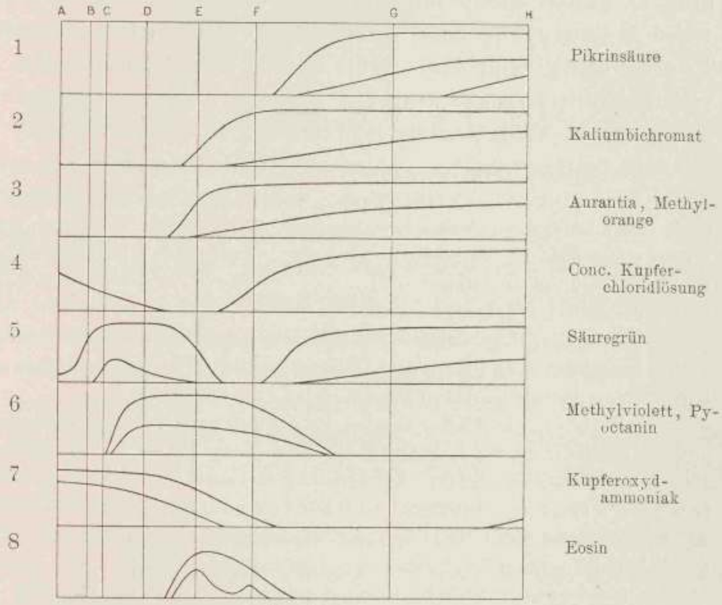


Fig. 20.

Absorptionsspectra gefärbter Flüssigkeiten in verschiedener Concentration bei Sonnenlicht.

gelbe Strahlen und die benachbarten weniger brechbaren, langwelligen Lichtstrahlen hindert die Entstehung eines kräftigen Lichtbildes hinter Gelbscheiben auf gewöhnlichen Platten; nur bei unmässig verlängerter Belichtung kommt ein (in der Regel sehr flaues) photographisches Bild zu stande, welches nicht mit demjenigen auf einer orthochromatischen Platte in Wettbewerb treten kann. Farbiges Licht muss eine für dasselbe sensibilisirte photographische Platte vorfinden, wenn es zu einer kräftigen, praktisch hinlänglichen Lichtwirkung kommen soll.

Grüne Lichtfilter verwendet man beim Dreifarbendruck. Meistens lassen dunkelgrüne Farbstoffe viel blaues Licht durchfallen und man muss eine sorgsame Wahl treffen, wenn man die durchgehende Spectralzone auf die Gegend des eigentlichen Grün beschränken will.

Concentrirte Kupferchloridlösung lässt nur einen schmalen Streifen von Grün durch (Fig. 20, 4). Das Säuregrün lässt bei genügender Concentration einen schmalen Streifen im Blaugrün durch (Fig. 20, 5) und man kann durch Mischen desselben mit Kaliumbichromat die Lage dieses Streifens nach Belieben mehr gegen das Blaugrün oder Gelb verschieben, was namentlich für Dreifarbendruck (meistens combinirt mit Eosinplatten) von Wichtigkeit ist.

Die absorbirende Wirkung des Methylviolett zeigt Fig. 20 (6), jene des blauen Kupferoxydammoniak Fig. 20 (7). Den Zusammenhang mit dem in Fig. 19 reproducirten Facsimile der Spectrumphotographie mittels dieser absorbirenden Schichten macht die Darstellungsweise mittels gezeichneter Curven klar. Das Absorptionsspectrum einer Eosinlösung zeigt Fig. 20 (8); es geht daraus hervor, dass diese schön roth gefärbte Substanz nur ein schmales Absorptionsband besitzt und den grössten Theil des farbigen Spectrums passiren lässt.[1])

Die farbigen Lichtfilter wendet man in verschiedener Anordnung an:

1. In planparallelen Glaswannen, welche mit der Lösung des Farbstoffes gefüllt sind. Man benutzt wässerige Lösungen (NB. alkoholische Lösungen eines Farbstoffes zeigen einen anderen Verlauf des Absorptionsspectrums, weil bekanntlich das letztere vom Lösungsmittel beeinflusst wird). Die Glaswanne wird vor dem Objective, seltener hinter demselben angebracht.

2. Gefärbte Glasplatten oder Collodion- oder Gelatinefolien, welche man entweder knapp vor oder hinter dem Objective, oder an Stelle der Blende oder unmittelbar vor der photographischen Platte in der Cassette anbringt.

Die farbigen Lichtfilter spielen bei orthochromatischen Aufnahmen, Mikrophotographie gefärbter Bacillen, Schnitte etc. eine grosse Rolle; am wichtigsten aber werden sie für den Dreifarbendruck. Für orthochromatische Aufnahmen von Gemälden, Landschaften, Wolken etc. bevorzugt man hell- oder dunkelgelbe Scheiben mit ansteigender Absorption gegen Blauviolett; seltener werden grüne Gläser benutzt. Für Dreifarbendruck benutzt man rothe, grüne und blauviolette Lichtfilter; die von den einzelnen Gläsern durchgelassenen Farbenzonen stossen entweder aneinander oder man wählt die Farbenfilter derartig, dass die rothen, grünen und blauen Farbenstreifen im Spectrum durch einen gewissen Abstand getrennt sind, sich also im Spectrum nicht continuirlich aneinander schliessen, sondern kleine Lücken (nächst der Fraunhofer'schen Linie *D* und an den Grenzen zwischen Grün und Blau) lassen. Die Wahl correcter Farbenfilter schwankt je nach der Natur der farbenempfindlichen Platte und des ganzen Arbeitssystemes. (Vergl. S. 168.)

---

1) Ueber flüssige Strahlenfilter vergl. ferner Eder's Jahrbuch f. Phot. 1900. S. 552.

SECHZEHNTES CAPITEL.

ALLGEMEINES ÜBER PRÜFUNG DER EMULSION BESTIMMUNG IHRER EMPFINDLICHKEIT UND GRADATION.

I. Prüfung von Gelatineplatten im Allgemeinen.

Es ist schwierig, für die Prüfung von Gelatineplatten eine allgemein gültige Norm aufzustellen.

Folgende Skizze mag Anhaltspunkte hierfür geben.

a) Man besichtige eine Platte am Tageslichte und beachte, ob sie gleichmässig gegossen ist,[1]) ob die Schicht im auffallenden Lichte keine matten Flecken oder Schlieren zeigt,[2]) ob sie glänzend oder matt ist,[3]) ob der Emulsions-Ueberzug überall bis an den Rand reicht und ob man erkennen kann, dass grosse Platten zu kleineren zerschnitten wurden. Die Farbe gestattet einen Schluss, ob Jodsilber zugegen ist (Farbe: mehr oder weniger gelb), oder ob reines Bromsilber vorliegt (Farbe: weisslich).

b) Man entwickele eine Probeplatte und achte insbesondere auf die Schleierfreiheit und Reinheit der Schicht. Ob sich die Platten langsam oder rasch entwickeln, ist von geringerer Bedeutung.

Verfasser nennt eine Platte dann schleierlos, wenn sie im Oxalat-Entwickler oder Pyrogallol-Soda-Entwickler ohne jeden Bromzusatz bei mittlerer Zimmertemperatur von beiläufig 17 bis 18 Grad C. ein schleierloses Bild gibt, was im nächsten Capitel genauer präcisirt ist. Damit ist nicht gesagt, dass Platten, welche erst mit Bromzusatz klare Bilder geben, schlecht sein müssen.

---

1) Manche Platten sind an einer Seite durchscheinend, an der anderen völlig undurchsichtig; dies ist schlecht.

2) Dieselben treten fast immer im Entwickler hervor.

3) Dieser Punkt gestattet keinen sicheren Rückschluss. Meistens geben wohl Emulsionen, welche viel Silber auf wenig Gelatine enthalten, matte Schichten, andere glänzende; jedoch trügt dies.

Man darf über Platten nie definitiv aburtheilen, wenn man sie nur mit einem einzigen Entwickler versucht hat. Jede Platte soll mit dem für sie passenden Entwickler hervorgerufen werden. Manche Platten geben die besten Resultate mit Eisenoxalat, andere dagegen nur mit Pyrogallol etc.

c) Die sicherste Probe ist ohne Zweifel eine wirkliche Aufnahme, z. B. für den Porträt-Photographen eine Porträt-Aufnahme im Atelier etc. Jedoch soll man eine Sensitometerprobe damit verbinden.

Im Nothfalle kann man Diapositive bei Kerzen- oder Gaslicht herstellen und auf diese Weise Empfindlichkeit, Intensität etc. vergleichen; jedoch sind diese Proben nicht entscheidend.

d) Nach dem Fixiren treten alle Eigenschaften der Platten hervor. Die Empfindlichkeit und die Kraft (Undurchsichtigkeit der Bildstellen, s. u.) soll immer getrennt beurtheilt werden. Am hoffnungslosesten steht es mit Platten, welche stark schleierig sind oder deren Schicht nach dem Fixiren sich vom Glase abhebt (abschwimmt).

II. Prüfung der Platten auf ihre Empfindlichkeit (Sensitometrie).

Der praktische Photograph vergleicht die relative Empfindlichkeit von Bromsilber-Gelatineplatten durch vergleichende Aufnahmen im Atelier, wobei man verschiedene Belichtungszeiten wählt und im übrigen die Versuchsbedingungen ganz gleich einhält. Gibt eine Plattensorte beispielsweise bei 2 Secunden langer Belichtung ein ebenso durchgezeichnetes Negativ, wie eine andere Sorte nach 4 Secunden langer Belichtung, so nennt man die erstere zweimal so empfindlich als die letztere. Für die Bedürfnisse des Handelsverkehrs, sowie für wissenschaftliche Feststellung der Lichtempfindlichkeit bedient man sich der sog. Sensitometer oder Empfindlichkeitsmesser, welche wir bereits im I. Band 1. Abtheilung, sowie im II. Band dieses Werkes erwähnt haben.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit belichtet man die Platten bei constantem Lichte (einer sog. Normallichtquelle) während verschieden langer Zeit oder bei verschieden intensivem Lichte gleich lang und entwickelt sie gleichzeitig. In der Praxis nennt man jene Platten, welche denselben photographischen Effect bei zwei-, dreimal längerer Belichtung oder zwei-, dreimal intensiverer Beleuchtung aufweisen, ebenso oft mal unempfindlicher (resp. im umgekehrten Falle: „empfindlicher"). Für die Zwecke der Praxis genügt diese beiläufige Schätzung der Empfindlichkeit, obwohl sie bei einer strengeren Prüfung nicht stichhaltig ist (s. Abweichungen hiervon im nächsten Capitel).

Die Normallichtquelle (s. nächstes Capitel) ist für Zwecke der Sensitometrie meistens eine Art Kerzen- oder Lampenlicht von beiläufig jener gelblichen Farbe, wie sie das Licht einer Stearinkerze zeigt.[1]) Die relative Empfindlichkeit von Trockenplatten derselben Zusammensetzung (Bromsilber-Gelatine oder Bromsilber mit sehr wenig Jodsilber) bei Kerzenlicht entspricht genügend genau ihrer relativen Empfindlichkeit bei Tageslicht. Bei Platten von stark abweichender chemischer Zusammensetzung, z. B. Diapositiv-Chlorsilberplatten, orthochromatischen Platten, machen sich aber Abweichungen geltend (s. unten).

Am besten entspricht den Bedürfnissen der Praxis, sowie zugleich wissenschaftlichen Anforderungen das Scheiner'sche Sensitometer (s. folgendes Capitel) und zwar das grosse Modell, welches der Mechaniker Töpfer in Potsdam liefert. Die Sensitometeranzeige des Scheiner'schen Instruments wird kurzweg „Grad Scheiner“ genannt.

Für technische Zwecke ist noch hier und da Warnerke's Sensitometer in Gebrauch, welches jedoch weniger genau und veraltet ist. Beim Warnerke-Sensitometer dient als Normallicht eine blau phosphorescirende Tafel (s. Band I, Abth. 1). Andere Sensitometer-Systeme sind im nachfolgenden Capitel erwähnt.

Häufig drückt man die Empfindlichkeit einer Gelatineplatte dadurch aus, dass man sagt, „sie ist drei oder viermal empfindlicher als eine nasse Collodionplatte“. Diese Angabe ist wohl nicht exact, weil die Empfindlichkeit der nassen Collodionplatte nicht constant ist. Man kann aber die Angabe auf andere Sensitometer beziehen. Auf Grund einer Reihe von Versuchen setzt der Verfasser[2]) eine Emulsionsplatte, welche 10 Nummern Warnerke zeigt, der mittleren Empfindlichkeit einer nassen Platte gleich.[3])

Auf die Empfindlichkeit der Platte hat natürlich der Entwickler Einfluss. Man benutze, wenn möglich, Oxalat-Entwickler ohne jeden Zusatz, oder Pyro-Entwickler, bis der Schleier aufzutreten beginnt. Entwicklungsdauer etwa 5 bis 10 Minuten. Die Sensitometer-Nummer wird nach dem Fixiren abgelesen, indem man die Platte, weit vom Auge weg, gegen den Himmel oder eine matte Scheibe hält; oder man trocknet die Platte und presst sie mit der Schicht gegen weisses Papier und liest die letzte sichtbare Nummer ab. Niemals soll man die Sensitometerprobe mit nassen

---

1) Das gleichfalls als Normallicht vorgeschlagene brennende Acetylen gibt weisseres Licht.

2) Phot. Corresp. 1883. S. 87.

3) Der Verfasser bemerkt hierzu, dass eine nasse Collodionplatte nicht unmittelbar mit einer Gelatineplatte sensitometrisch verglichen werden kann, weil die relative Empfindlichkeit bei Phosphorescenzlicht eine andere als bei Tageslicht ist. Bei Gelatineplatten unter einander ist die relative Empfindlichkeit gegenüber beiden Lichtsorten für die Praxis genügend gleich. Die Gelatineplatte, deren Empfindlichkeit gleich einer nassen Collodionplatte ist, zeigt im Warnerke-Sensitometer = 10 Nummern. (Vergl. S. 237).

Gelatineplatten machen, weil die Empfindlichkeit dieser und der getrockneten Platten in keinem constanten Verhältnisse steht.

Man beachte die Abstufung (Gradation) der Sensitometer-Felder; die Dichte soll allmählich verlaufen (s. unten).

III. Einfluss verschiedener Lichtquellen auf die relative Empfindlichkeit der Gelatine-Emulsionen.

Für die Vergleichung der Lichtempfindlichkeit verschiedener Platten kann auch Gas-, Kerzen-, Magnesiumlicht dienen oder das Licht von brennendem Amylacetat. Das letztere wird in einer Lampe mit Baumwolldocht von 8 mm Dicke und in einer Flammenhöhe von 40 mm gebrannt. Hefner-Alteneck[1]) schlug 1883 diese Lampe für optische Zwecke vor, Abney,[2]) Schumann,[3]) der Verfasser und Andere für sensitometrische. In der That ist das Licht sehr gleichmässig und übertrifft in dieser Richtung das Gas- oder Kerzenlicht, dem es im übrigen sehr nahe kommt (Eder).

Es fragt sich nur: Sind die Empfindlichkeits-Verhältnisse mehrerer lichtempfindlicher Präparate constant, sobald man sie bei verschiedenen Lichtquellen bestimmt?

Darüber liegen vereinzelte Angaben vor: Abney[4]) fand, dass Bromsilber-Gelatineplatten beim blauen Phosphorescenzlicht vor Warnerke's Sensitometer viel empfindlicher als nasse Jodbrom-Collodionplatten erscheinen, während die Differenz bei Tageslicht oder Gaslicht nicht so gross ist. Pickering[5]) untersuchte 15 verschiedene „Bromsilber-Gelatineplatten" des Handels, welche entweder reines Bromsilber oder Bromsilber neben Jod- und Chlorsilber enthielten. Es schwankte das Verhältniss der Lichtempfindlichkeit je nach der verwendeten Lichtquelle bedeutend. Z. B. wiesen einige Platten, welche bei Gaslicht gleich empfindlich waren, bei Tageslicht eine 2 bis 30fache Verschiedenheit der Empfindlichkeit auf.

Eder dehnte die photometrischen Versuche auf Bromsilber-, Jodbromsilber-, Chlorsilber-Gelatine, nasses Jodbrom-Collodion und gefärbte (eosinhaltige) Bromsilber-Gelatine aus und bezog Tageslicht, Gaslicht, Amylacetatlicht, blaues Phosphorescenzlicht (von Warnerke's Sensitometer) und Magnesiumlicht in die Untersuchungen ein.[6]) Er fand, dass das Verhältniss der Empfindlichkeit verschiedener lichtempfindlicher Substanzen sehr bedeutend schwankt, je nach der Qualität der Lichtquelle. Diese Schwankungen sind so bedeutend, dass sie beim ungefärbten Bromsilber und beim eosinhaltigen Bromsilber das 100fache ausmachen können, je nachdem man es bei Tageslicht oder gelbem Natriumlicht prüft. Auch bei Gaslicht ist der Unterschied auffallend. Bei Brom- und Chlorsilber-Gelatine schwankt z. B. das Verhältniss der Empfindlichkeit beider das um 10fache, bei Bromsilber- und Jodbromsilber-Gelatine um das 2 bis 4fache, je nachdem man bei Tageslicht oder Amylacetatlicht (oder was ungefähr dasselbe ist, bei Gas- oder Kerzenlicht) die sensitometrische Vergleichung vornimmt.

---

1) Elektretechnische Zeitschrift. Bd. 5, S. 20.

2) Phot. News. 1884. S. 787.

3) Phot. Wochenbl. 1885. S. 34.

4) Phot. News. 1882. S. 230.

5) Phot. Journ. 1885. S. 71.

6) Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. II. Abtheilung. 1885. Monatshefte für Chemie. 1885.

Gegenwärtig haben sich diese Verhältnisse insofern geändert, als fast alle Trockenplatten des Handels reines Bromsilber oder Bromsilber mit sehr wenig Jodsilber enthalten, welche wenig Abweichungen der Empfindlichkeit bei Lampen- und Tageslicht aufweisen.

IV. Bestimmung der Gradation von Gelatineplatten.

Bei der Herstellung von brauchbaren Trockenplatten handelt es sich nicht nur um grosse Empfindlichkeit, sondern in noch höherem Grade um die correcte Wiedergabe von Licht, Halbschatten und Schatten. Mit anderen Worten, es soll im Negativ die Scala der Abschattirungen richtig wiedergegeben werden; diese Scala soll harmonisch abgestuft oder gut graduirt sein (s. nächstes Capitel).

Unreife Silberoxydammoniak-Emulsion ist (wenn man sie mit vollem Gelatinegehalt bei 35 Grad C. mischt und nur einige Minute digerirt) wenig empfindlich (12

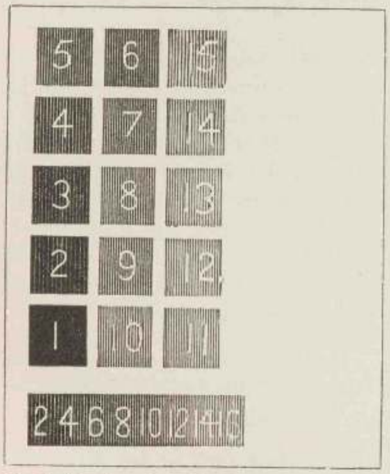


Fig. 21. Sensitometerprobe einer zu harten Platte.

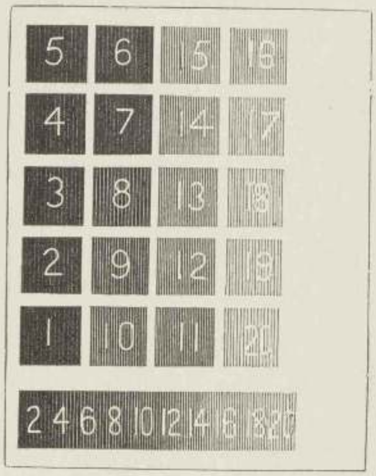


Fig. 22. Sensitometerprobe einer zu flauen Platte.

bis 15 Grad W.). Sie arbeitet hart, weil die Lichter sich kräftig bis zur Undurchsichtigkeit entwickeln lassen, aber die Halbschatten immer ganz dünn werden. Mit anderen Worten: Die Scala der Gradation sinkt von der Undurchsichtigkeit sehr rasch zur sehr geringen Dichte auf Null.

Fig. 21 zeigt als Beispiel die Warnerke-Sensitometerprobe einer solchen Platte. Nummer 1 ist ganz schwarz; die folgenden Nummern werden deutlich rasch lichter und bei 10 bis 15 sinkt die Wirkung rasch.

Uebermässig lange digerirte hochempfindliche Emulsion verhält sich ganz anders. Die hellsten Lichter und mittelstarken Lichter bewirken nahezu gleich starke Schwärzung im Entwickler, welche schwer bis zur völligen Undurchsichtigkeit zu bringen ist. Deshalb mangeln die Spitzlichter im Porträt und der hellerleuchteten Partie des Gesichtes mangelt die Zeichnung. Der Uebergang zu den schwächeren Lichtern erfolgt sehr langsam; die tiefen Schatten zeichnen sich aber vollständig durch. Mit anderen Worten: Der Scala der Gradation mangelt die völlig undurchsichtige Schwärze. Die starken und mittelschwachen Lichtwirkungen geben eine gleichmässige mittlere Schwärzung, z. B. Fig. 22 von 1 bis 7. Dann sinkt die Dichte sehr langsam, so dass 8 bis

10 oder 15 noch ziemlich dicht sind und die Abstufung bis 20 verläuft. Solche Emulsionen geben sehr empfindliche Platten, welchen die Spitzlichter mangeln und welche hellerleuchtete Gegenstände häufig monoton wiedergeben. Je reichlicher man belichtet, desto schlechter wird die Gradation; bei Momentaufnahmen dagegen bewähren sich diese Platten gut. Entwickelt man mit Pyrogallol, so decken die hohen Lichter besser als bei der Entwicklung mit Eisen, und machen die Scala scheinbar (beim Copiren) rascher zur Intensität ansteigen; darum zieht man in der Praxis für solche Platten den Pyro-Entwickler vor.

Bei der sauren Siede-Emulsion verhält es sich umgekehrt. Hier arbeiten die unreifen Emulsionen dünn und erst nach der Digestion in der Wärme erhält man kräftige Bilder.

Es ist unendlich wichtig, eine Emulsion darzustellen, welche eine gute Gradation gibt. Nach manchen Angaben ist es leichter, mit dem sauren Siedeprocesse gut graduirte Emulsionen zu erzielen.[1])

Bei den ammoniakalischen Emulsionen fällt häufig bei gewissen Nummern der Sensitometerscala plötzlich die Dichte.

Eine ammoniakalische Emulsion gibt jedoch eine sehr schöne Abstufung der Mitteltöne (sog. Gradation), wenn die Digestion nicht übermässig lange fortgeführt wurde, um hohe Empfindlichkeit zu erzielen. Ueberreife ammoniakalische Emulsionen geben monotone flache Bilder, denen die Zeichnung in den Lichtern fehlt. Bei einer sauren Siede-Emulsion ist dies, wie auch Cowan angibt,[2]) weniger zu fürchten, und Abney schreibt der Siede-Emulsion eine bessere Wiedergabe der Schattenabstufungen zu, als der ammoniakalischen Emulsion;[3]) dieses ist aber nach des Verfassers Erfahrungen gewiss nicht allgemein gültig und man kann mit beiden Arten von Emulsion Resultate ersten Ranges erzielen. Gewöhnlich mischt man harte (unempfindliche) und weiche (hochempfindliche) Emulsion, wie nachstehend gezeigt wird.

V. Das Mischen mehrerer Emulsionen von verschiedener Empfindlichkeit und Intensität.

Mischt man Emulsion, welche von Nummer 1 bis 8 oder 10 des Warnerke-Sensitometers sehr kräftig und rasch sinkend graduirt sind (wie z. B. Fig. 21), mit einer anderen, welche von Nummer 1 bis 10 zu dünn und zu langsam sinkend graduirt ist, dagegen von 10 bis 20 gut abgestuft erscheint (wie z. B. Fig. 22), so erhält man eine von Nummer 1 bis 19 oder 20 continuirlich und gut abgestufte Scala. Es haben sich die entgegengesetzten Fehler der Emulsion compensirt.

Mischt man eine hochempfindliche, aber nicht mehr ganz klar arbeitende Emulsion mit nicht gereifter Bromsilber-Gelatine, so ist, wie der Verfasser zuerst im Jahre 1882 angab,[4]) der Erfolg sehr befriedigend. Schon $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ der letzteren bewirkt völlige Klarheit sowie geringere Kraft und schadet der Empfindlichkeit nicht merklich. Im Gegentheil, es sind mehr Details durch längeres Entwickeln herauszubringen. Ein Zusatz von gleichviel ungereifter Emulsion drückt die Empfindlichkeit herab.

Mit Hilfe dieser und ähnlicher Mischungserfahren lässt sich die Undurchsichtigkeit einer Emulsion bedeutend erhöhen, ohne dass die Empfindlichkeit leidet.

---

1) Abney, Warnerke (Phot. Journ. 1882. Bd. 7, S. 35).
2) Phot. News. 1882. S. 765.
3) Ebendaselbst.
4) Phot. Corresp. 1882. S. 149.

Mischt man Emulsionen von verschiedener Empfindlichkeit und ungefähr gleichem Silbergehalte, so wird das Gemisch empfindlicher als das Mittel der Empfindlichkeit beider, wie zuerst Burton veröffentlichte[1]) und der Verfasser gleichfalls wiederholt beobachtete. V. Schumann beobachtete einen Fall, in welchem eine wenig empfindliche Emulsion durch eine hochempfindliche zehnmal empfindlicher wurde, wenn auch nur $^1/_{10}$ der letzteren beigemischt wurde (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1889. S. 298).

Der Fabrikant kann sich durch Abmischen von weich und hart arbeitender Emulsion jede beliebige Zwischenstufe herstellen.

Wilde bemerkt ganz richtig[2]): „Bei aller Aufmerksamkeit fallen die Emulsionen doch oft recht verschieden aus. — Um eine Emulsion zu gewinnen, die mir Platten von stets gleichen Eigenschaften liefert, fertige ich stets drei bis vier Partien gleichzeitig an, in welchen die Verhältnisse des Silbers zum Bromkalium verschieden sind und bei welchen zum Reifen auch verschiedene Temperaturgrade angewendet werden. Jede derselben wird allein versucht. Aus den gewonnenen Resultaten wird dann der Schluss gezogen, in welchen Verhältnissen dieselben zu mischen sind. — Dieses Verfahren dürfte für stark beschäftigte Photographen zu zeitraubend, für weniger beschäftigte zu kostspielig sein, sollte aber von denen befolgt werden, die, wie ich, Platten und Emulsion zum Verkauf anfertigen, um ihre Abnehmer stets gleichmässig bedienen zu können. Auf diese Weise ist es auch leicht, den Anforderungen der Einzelnen Rechnung zu tragen. Der Eine will sehr kräftige Negative, der Andere weiche oder dünne, zarte. Die Ansprüche an den Charakter der Negative, also auch an die Eigenschaften der Gelatine-Emulsion, sind sehr verschieden.“

Nach Burton[3]) mischen englische Fabrikanten Koch-Emulsion mit Silberoxydammoniak-Emulsion, was schon früher der Verfasser in der 2. Auflage seines Werkes empfohlen hatte;[4]) Cowan[5]) in England mischt mehrere Quantitäten von Koch-Emulsion. Sehr gut eignet sich nach den Versuchen des Verfassers auch eine Mischung von kräftiger Silberoxydammoniak-Emulsion (siehe unten) mit dünner sehr empfindlicher Henderson-Emulsion (siehe unten) oder anderer Rapid-Emulsion (siehe unten).

1) Brit. Journ. of Phot. 1884. Nr. 1252. Phot. Archiv. 1884. S. 181.

2) Phot. Corresp. 1881. S. 101.

3) Phot. News. 1883. S. 286.

4) Eder's Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilber-Gelatine. 1883. Seite 99.

5) Phot. News. 1883. S. 131.

SIEBZEHNTES CAPITEL.

SYSTEM DER SENSITOMETRIE PHOTOGRAPHISCHER PLATTEN.

Folgendes System der Sensitometrie gestattet die Lösung der wichtigsten Fragen betreffs Empfindlichkeit und Gradation der Platten. Es wurde von Eder, unter Zugrundelegung des Scheiner'schen (etwas geänderten) Sensitometers ausgearbeitet und in den Sitzungsberichten der Kais. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturwissensch. Classe (Bd. 108; Abth. IIa; vom 9. Nov. 1899), dann in der Phot. Corresp. (1900) publicirt.

Die Lichtmenge, welche nothwendig ist, um einen eben bemerklichen photographischen Effect (z. B. erste Spur der Schwärzung einer Bromsilber-Gelatineplatte im Entwickler) hervorzurufen, nennt man den Schwellenwerth einer photographischen Platte. Die Höhe des Schwellenwerthes des zur photographischen Bilderzeugung nöthigen Lichtreizes für Bromsilber-Gelatineplatten lässt sich am besten in Secunden-Meter-Kerzen ausdrücken. Diese Grösse liegt knapp über der oberen Grenze der zulässigen „Vorbelichtung" einer photographischen Platte, welche man vornehmen kann, ohne eine Bildspur („Belichtungsschleier") zu erzielen.[1])

Wenn auch dieser Schwellenwerth keine ganz constante Grösse ist (siehe unten bei „Abweichungen von der Reciprocitätsregel" und „Effect von intermittirender Beleuchtung"), so charakterisirt er doch in gewissen Grenzen die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten.

---

1) Da das Belichten einer Platte bis zum Vorbelichtungsmaximum mitunter ihre Empfindlichkeit günstig (wenn auch nur beschränkt und nicht in hohem Grade) beeinflusst (Eder, Handbuch der Photographie, 2. Aufl., I. Bd., Abth. 1, S. 313), so ist die Kenntniss dieses Schwellenwerthes auch in dieser Richtung erwünscht. — Ueber den Einfluss der Vorbelichtung auf die „photographische Photometrie der Gestirne" s. Schwarzschild (Publicationen der Kuffner'schen Sternwarte in Wien, 1900, C. S. 35).

Während langer Zeit war die Messung der Lichtempfindlichkeit photographischer Präparate (die sogenannte Sensitometrie) nur auf der Bestimmung dieses Schwellenwerthes des zur photographischen Bilderzeugung eben zureichenden Lichtreizes basirt, und dieser Vorgang entspricht auch zunächst den Bedürfnissen der praktischen Photographie. In neuerer Zeit wurden die Methoden der Sensitometrie wesentlich weiter ausgedehnt und bedürfen besserer Beobachtungsmittel, auf welche hier näher eingegangen werden soll.

Im Allgemeinen nimmt man an, dass innerhalb weiter Grenzen den gleichen Producten aus Lichtintensität (J) und Belichtungszeit (t) dieselben photographischen Wirkungen entsprechen (Bunsen-Roscoe-Gesetz[1], auch photographische Reciprocitätsregel genannt).

Nach dieser Regel, welche bekanntlich beschränkte Wirksamkeit hat, muss bei photographischen Processen um so kürzer belichtet werden, je grösser die Lichtintensität ist, und in der That wird dieser Vorgang in der Praxis gewöhnlich eingehalten.

Das Product $J \cdot t$ giebt die auf die Flächeneinheit einfallende Lichtmenge, welche bei photographischen Processen in Betracht kommt.

Die Lichtempfindlichkeit von photographischen Platten wird entsprechend diesen einfachen Voraussetzungen umgekehrt proportional der bis zur Erreichung des ersten (schwächsten) Lichteindruckes erforderlichen Lichtmenge.

Bei der Bestimmung der Lichtempfindlichkeit (Sensitometrie) von Bromsilber-Gelatineplatten mit Hervorrufung kommt ihre Schwärzung im Entwickler in Betracht. Die Schwärzung photographischer Bromsilberplatten hängt ab:

1. von der Intensität und Wellenlänge des einwirkenden Lichtes;

2. von der Belichtungsdauer;

3. von der Lichtempfindlichkeit der Platte und der Dicke der sensiblen Schicht;[2]

4. von der Art (chemischen Zusammensetzung,[3] Zeitdauer, Temperatur etc.) der Entwicklung.

---

1) Pogg. Annalen. 1862. Bd. 117, S. 529.

2) Vergl. „Ueber den Einfluss der Dicke der photographischen Emulsionsschicht“: Baylay (Eder's Jahrbuch für Phot. 1895, S. 408) und Abney (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899).

3) Die chemische Zusammensetzung und die damit innig verbundene entwickelnde Kraft des Entwicklers übt einen entscheidenden Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten. Es sei besonders hervorgehoben, dass die verschiedenen photographischen Entwickler keineswegs die gleiche entwickelnde Kraft besitzen, wie J. Precht irrthümlich angab (Phot. Corresp. 1899. S. 22), sondern viel-

Die sensitometrischen Methoden sind für die Beurtheilung der Lichtempfindlichkeit der photographischen Platten wichtig, und zwar sowohl aus wissenschaftlichen Gründen, als auch bezüglich ihres Handelswerthes. Jedoch kommt bei Beurtheilung der Eignung photographischer Platten nicht nur die Lichtempfindlichkeit allein, sondern auch ihre Fähigkeit, die Abstufung von Licht und Schatten (sogenannte Gradation) annähernd richtig wiederzugeben, in Betracht, ferner die sogenannte Schleierbildung etc.

Dieselben Methoden, welche zur Sensitometrie photographischer Platten dienen, können auch zur photometrischen Bestimmung der Helligkeit zweier Lichtquellen benutzt werden. Man nimmt an, dass Lichtquellen in jenem Falle als photographisch gleich hell zu bezeichnen sind, wenn sie auf denselben photographischen Platten in gleicher Zeit und unter sonst gleichen Umständen gleiche Schwärzungen erzeugen.

Für die Durchführung sensitometrischer Untersuchungen ist in erster Linie die Wahl einer constanten Normallichtquelle nothwendig. Auch wurde auf Grund meines Referates am III. Internationalen Congresse für angewandte Chemie 1898[1]) für die Verwendung der Normallichtquelle das Princip acceptirt: „Die Strahlen der Normallichtquelle sollen direct auf die photographische Schicht wirken, ohne dass absorbirende oder reflectirende Schichten eingeschaltet werden.“[2])

Als Normallichtquelle ist für die Zwecke der praktischen Sensitometer photographischer Schichten die Hefner'sche Amylacetatlampe sowohl vom Pariser „Congrès de Photographie“, 1889,[3]) als auch vom genannten Congresse für angewandte Chemie in Wien 1898 angenommen worden.[4]) Man blendet die Flamme der Hefner-Lampe für Zwecke der Sensitometrie von Bromsilber-Gelatineplatten mitunter durch vorgeschaltete Schlitzblenden ab, einerseits um die Helligkeit der Flamme zu verringern, andererseits um grössere Constanz zu erzielen, und berechnet die Helligkeit der geblendeten Flamme auf die Hefner'sche

---

mehr unter sich verschieden sind, wie M. Andresen (Phot. Corresp. 1899. S. 208) bewies. Die im Handel vorfindlichen Entwicklerpräparate zeigen allerdings in der Regel nur mässige Unterschiede in ihrer Wirksamkeit.

1) Phot. Corresp. 1898. S. 470; Eder, Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik. 1899. S. 37.

2) Es sind also bei der Construction von Normal-Sensitometern sogenannte Scalenphotometer mit staffelförmig geschichteten transparenten Papierschichten etc. für sehr genaue Arbeiten nicht zulässig.

3) Eder's Ausführliches Handbuch der Photographie, 2. Aufl. 1892. Bd. I, Abth. 1, S. 355.

4) Phot. Corresp. 1898; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 37.

Originallampe. Oder man benützt eine Benzinkerze[1] mit einem seitlich ausgeschnittenen Glascylinder, welche Flamme ruhiger brennt und sich spectroskopisch sehr ähnlich der Amylacetatflamme verhält und deshalb leicht auf diese letztere Normalflamme reducirt werden kann.[2]) Beide Arten von Normalflammen sind leider viel ärmer an Blauviolett als das diffuse Tageslicht, was Störungen verursachen kann, wenn man aus der bei Benzinlicht gefundenen Empfindlichkeit photographischer Platten unmittelbar auf ihr Verhalten gegen Tageslicht Schlüsse ziehen will.

Trotzdem ist die Benzin-, sowie Amylacetatflamme zur Prüfung der Empfindlichkeit von Bromsilber-Gelatine, sowie Jodbrom-Gelatineplatten sehr geeignet. Sie liefern völlig constante, unter sich sehr gut vergleichbare und für die Expositionszeit der praktischen Photographie völlig befriedigende Resultate, indem die experimentellen Untersuchungen ergaben, dass die relative Empfindlichkeit bei gewöhnlichen Bromsilberplatten für Amylacetat- und Tageslicht annähernd parallel läuft. Orthochromatische Platten geben aber abweichende Resultate,[3]) und bei der Photometrie von Lichtquellen mit stark differirender spectraler Zusammensetzung, wie auch bei Sternphotographien scheinen sich Abweichungen geltend zu machen.

Bei sensitometrischen Versuchen muss eine Scala von regelmässig und in genau bekannter Progression ansteigenden Lichtmengen auf die photographische Schichte einwirken. Als besonders bequem erweisen sich die bei optisch-photometrischen Untersuchungen schon lange mit Erfolg angewandten rotirenden Scheiben mit Ausschnitten, und als beste Variante dieses Sensitometerprincips erscheint das Scheiner'sche Sensitometer (ausgeführt vom Mechaniker Töpfer in Potsdam). Ueber dieses Instrument wurde bereits früher ausführlich berichtet (dieses Handbuch Bd. II, 2. Aufl.) und später wurden vom Verfasser einige kleine Abänderungen, welche Scheiner acceptirte, daran angebracht.[4])

Scheiner's Universalsensitometer besteht aus einer rotirenden Scheibe S mit dem Ausschnitte a (Fig. 23); sie wird durch ein kleines

1) D. i. eine mit Petroleum-Benzin gespeiste und mit einem runden, verstellbaren Baumwolldocht versehene Lampe mit regulirbarer Flammenhöhe. Man beachte, dass etwas flüssiges Benzin in dem mit einem Schwamme gefüllten Lampenkörper vorhanden sein muss, wenn die Flamme mit constanter Helligkeit brennen soll.

2) Die Benzinkerze wird von Weber, sowie Scheiner und anderen als Vergleichsflamme für photometrische Zwecke benützt.

3) Zuerst erwähnt von Eder, Sitzungsberichte d. Wiener Akad. d. Wiss. 1885.

4) Beseitigung von allen vorgeschalteten durchsichtigen Medien; genaue Abstufung der aneinander stossenden, gleichmässig beleuchteten Felder an Stelle der anfänglich von Scheiner vorgeschlagenen continuirlich abgestuften Scala.

Kurbelrad K mit Schnurlauf durch Handbetrieb in Rotation versetzt (ein- bis zweimalige Kurbeldrehung pro 1 Secunde bewirkt Rotation der Scheibe 400—800 mal[1] pro 1 Minute). Hinter der Scheibe ist die Cassette C mit der photographischen Platte angebracht. Die Belichtung erfolgt also intermittirend. Als Normallicht dient eine Benzinkerze; es wird die Flamme durch eine 1 mm breite horizontale Spaltblende abgeblendet und die Flammenhöhe durch einen Metallring markirt. Ein rother Glascylinder schliesst die Flamme ein und lässt nur vorne durch eine runde Oeffnung das Licht frei auf die Sensitometerscheibe fallen; diese Lichtquelle wird gegenüber der Mitte der photographischen Platte (Mitte der Scala) aufgestellt. Für unsere Zwecke ist der gezähnte Ausschnitt der Scheibe empfehlenswerth.

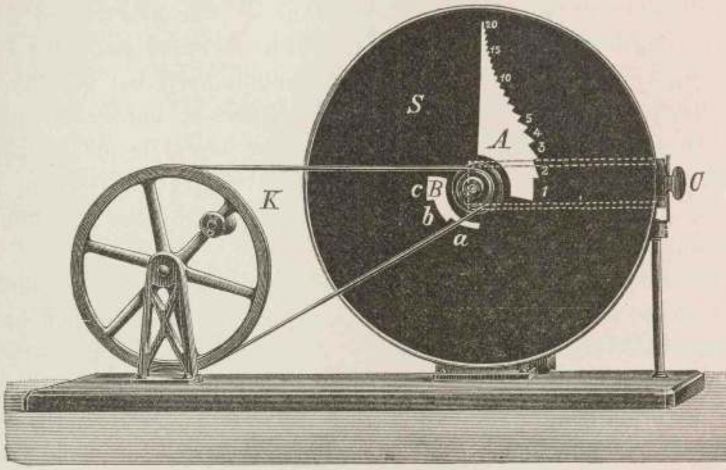


Fig. 23.
Scheiner's Sensitometer.

Bei Scheiner's Universalsensitometer kommen Intensitätsunterschiede = 1 : 1,27 zur Wahrnehmung, und zwar beim grossen Modell innerhalb der Grenze von 1 bis 200. Der Ausschnitt bei Nr. 1 bei Scheiner's Sensitometer hat 100 Grad Winkelöffnung; den grösseren Ausschnitten entsprechen die Nummern a, b, c, den kleinen die Nummern 1 bis 20, welche letztere, an der Peripherie der Scheibe liegend, am wenigsten Licht empfängt.

Fig. 23 zeigt die auf Eder's Vorschlag angebrachte neue Form der Scheibe mit eckigen Ausschnitten.

Die Scalenfelder der entwickelten Platte stossen unmittelbar aneinander (Fig. 24). Durch diese Anordnung kann man ungemein deut-

1) Die Anzahl der Umdrehungen beeinflusst innerhalb dieser Grenzen das Resultat keineswegs (Scheiner).

lich erkennen, bei welcher Intensität des einwirkenden Lichtes die einzelnen Felder sich noch unterscheiden, respective ob die Dichtigkeitsdifferenz verwischt erscheint oder nicht. Jene Phasen der Ueber- und Unterexposition, in welchen die zu prüfende Bromsilberplatte keine Trennung der benachbarten Felder erkennen lässt, sind für die Charakteristik der Platte und die Ermittlungsperiode der correcten Expositionszeit von Wichtigkeit. Daneben befinden sich aber in der Sensitometercassette auch in Blech geschnittene Ziffern und Streifen, welche die Controle erleichtern, bis zu welchem Sensitometerfelde die schwächste Lichtwirkung sich erstreckte. Eine zweite Cassette enthält schmale gitterförmige Einlagen, um die Felder zu trennen, was bei der Ablesung der schwächsten sichtbaren Nummern die Beobachtung erleichtert (Fig. 25).

Die normale Distanz der Benzinlampe (mit Cylinder und Blende) von der rotirenden Scheibe ist = 1 m, die Anzahl der Umdrehungen der letzteren 400 bis 800 pro Minute, die Belichtungsdauer = 1 Minute.

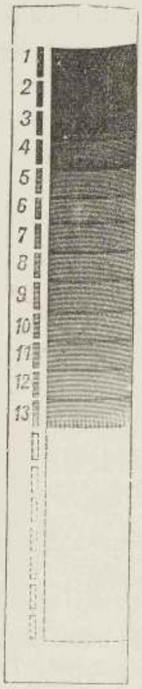


Fig. 24.

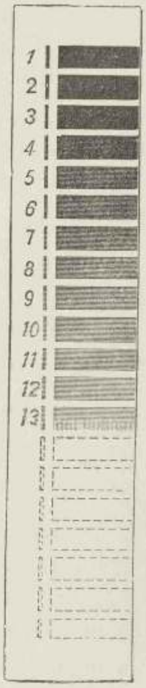


Fig. 25.

Die photometrische Reduction der Scheiner'schen Benzinlampe auf die Hefner'sche Amylacetatlampe hatte Eder bereits im Jahre 1898 vorgenommen,[1]) und zwar durch Ermittlung des Lichtabstandes beider Lichtquellen, welche bei gleicher Belichtungsdauer den gleichen photographischen Effect ergeben. Die damaligen Befunde wurden von demselben neuerdings revidirt und dieselben Werthe gefunden. Es ergab sich nämlich die chemische Helligkeit (für Bromsilber-Gelatine) der abgeblendeten Scheiner'schen Benzinlampe = 0,076 (= $^1/_{13\cdot2}$) der Hefner'schen Amylacetatlampe, wobei die erstere mit Petroleumbenzin des Handels[2]) vom specifischen Gewichte 0,704 bei 15 Grad C. mit einer Siedegrenze von 60 bis 100 Grad C. benützt wurde.[3]) Mittelst dieser Zahlen ist eine Reduction dieser Werthe

1) Phot. Corresp. 1898. S. 469.

2) Gewöhnliches Petroleumbenzin für „Ligroinlampen“, bezogen von der Petroleumraffinerie Wagenmann in Wien.

3) Ueber den Einfluss verschiedener Benzinsorten auf die Helligkeit der Lampe (siehe Eder's Abhandlung Phot. Corresp. 1899. S. 714 und 1900).

und Umrechnung der Wirkung auf „Secunden-Meter-Kerzen" leicht möglich.

Aus der Verhältnisszahl 1 Scheiner'sche Benzinkerze = $^1/_{13\cdot2}$ Hefner-Kerzen resultirt für die erste Nummer des Scheiner'schen Sensitometers bei der Normalexpositionszeit von 60 Secunden eine Lichtwirkung von 1,263 Secunden-Meter-Kerzen. Zur Bestimmung des Schwellenwerthes oder der Empfindlichkeitszahl werden die entwickelten,[1]) fixirten und getrockneten Platten mit der Schichtseite auf weisses Schreibpapier gedrückt und die letzten (schwächsten) Nummern derart abgelesen; bei Beurtheilung kräftigerer Niederschläge betrachtet man die Platten gegen den hellen Himmel in der Durchsicht.

Beim Scheiner'schen Sensitometer (grosses Modell) kommen Intensitätsunterschiede der Lichtabstufungen der 23 Felder (*a*, *b*, *c*, 1 bis 20) von 2,614 bis 0,013 Secunden-Meter-Kerzen zur Wirkung. Dies genügt bei Bromsilber-Gelatineplatten für die Bestimmung der zur Erzielung des ersten entwickelbaren Lichteindruckes erforderlichen Lichtmenge.

Mitunter benöthigt man grössere Lichtintensitäten, z. B. um intensivere Schwärzungen der zu prüfenden Platten beim Entwickeln zu erzielen (namentlich bei unempfindlichen Plattensorten). Die Vermehrung der Lichtintensität (unter Beibehaltung derselben Benzinkerze) kann man durch Nähern der Lichtquelle erreichen. (Man benützt dann am besten die in Fig. 26 angedeutete Cassettenform.)

Während bei normaler Anwendung des Scheiner'schen Sensitometers der Lichtabstand = 1 m ist, kann man zur Vermehrung der Lichtintensität die Benzinkerze = $^1/_{2\cdot94}$ m zu nähern. Es entspricht dann Nummer 1 der normalen Anordnung nach der Rechnung genau Nummer 10 bei genäherter Lichtquelle.[2])

Nummer *c* bei genäherter Lichtquelle (wir wollen kurz von rund $^1/_3$ m sprechen) erhält 8,84mal mehr Licht als Nummer *c* bei normaler Distanz der Lichtquelle (1 m). Bei Vornahme zweier Sensitometerbestimmungen im Scheiner'schen Sensitometer — einmal mit dem Lichtabstand = 1 m, das zweitemal $^1/_3$ m Abstand (genauer = $^1/_{2\cdot94}$ m) — kann man also die Wirkungen von Intensitätsunterschieden von 1 bis

1) Man entwickelt bis zur beginnenden Verschleierung, also reichlich und lange.

2) Bei der Rechnung der Distanz $^1/_{2\cdot94}$ ist berücksichtigt, dass bei genäherter Lichtquelle ein umso grösserer Theil der Flammen von einem Punkte der Platte durch das Diaphragma hindurch sichtbar wird. Genaue Correctionstabellen für beliebige Näherung der Lichtquelle beim Scheiner'schen Sensitometer gab Schwarzschild (Publicationen der Kuffner'schen Sternwarte in Wien. Bd. 5. 1900. C. S. 20. Auch Eder's Jahrbuch für Phot. 14. Jahrgang).

1830 zur Wahrnehmung bringen, was bei den Bromsilbergelatine-Trockenplatten vollkommen ausreicht, um ihre Empfindlichkeit und die Zunahme der Schwärzung von der ersten wahrnehmbaren Bildspur bis zur tiefsten Schwärzung zu verfolgen.

Eine weitere Näherung der Lichtquelle ist nicht thunlich, weshalb man bei besonders unempfindlichen photographischen Platten zur Verlängerung der Belichtungszeit greifen muss.

Nummer *a* bei normalem Lichtabstande (1 m) und der normalen Belichtungszeit (1 Minute) entspricht derselben berechneten Lichtmenge wie Nr. 10 bei $^1/_{2\cdot94}$ m Lichtabstand und einer Exposition von 14 Minuten 24 Secunden.

Nach diesen Voraussetzungen lässt sich folgende Tabelle I einer sehr ausgedehnten Scala abgestufter Lichtwirkungen berechnen, welche den Lichtmengen 1 bis 26400 entsprechen.

Um sensitometrische Bestimmungen leicht durchführen und auf das Normalmaass von Secunden-Meter-Kerzen (d. s. Hefner-Kerzen) zurückführen zu können, sind die betreffenden Werthe in die nachstehende Tabelle I aufgenommen. Darnach erhält man auf weniger (höchstens drei) Sensitometerproben alle nothwendigen Daten bequemer, als es bisher möglich war.

Zunächst wird eine Sensitometerprobe im Scheiner'schen Sensitometer bei 1 m Lichtabstand und 60 Secunden Exposition gemacht; dann wird bei $^1/_{2\cdot94}$ m Lichtabstand während 60 Secunden und schliesslich (bei sehr unempfindlichen Platten) bei einem Lichtabstande von $^1/_{2\cdot94}$ m während 14 Minuten 24 Secunden exponirt und alle Platten in völlig gleicher Weise (am besten mit Eisenoxalat-Entwickler[1]) bei der

---

1) Als Normalentwickler für Bromsilber-Gelatineplatten verwendet Eder ebenso wie Hurter, Driffield, Rae, Andresen u. A. den Eisenoxalat-Entwickler. Derselbe reducirt das Silberbild mit grauer Farbe; die Bildstellen bestehen nach dem Fixiren aus metallischem Silber, welches frei von Farbstoffen ist (die mit Pyrogallol entwickten Platten sind z. B. durch gelbbraune Oxydationsproducte gefärbt). Zur Herstellung dieses Entwicklers löst man

A.	Neutrales Kaliumoxalat	1 Theil,
	Wasser	4 Theile.
B.	Eisenvitriol	1 Theil.
	Citronensäure	0,01 Theil,
	Wasser	3 Theile.

Man mischt unmittelbar vor dem Gebrauche 100 cm^3 der Oxalatlösung *A* und 25 cm^3 der Eisenlösung *B*. Zusatz von Bromkaliumlösung soll beim normalen Eisenoxalat-Entwickler unterbleiben, weil schleierlose Platten auch ohne diesen Zusatz sich klar entwickeln lassen. Schleierige Platten benöthigen den Zusatz von Bromkaliumlösung (1 : 10) z. B. im Ausmasse von 1 cm^3 auf 100 cm^3 des Eisenoxalat-Gemisches. Man verwende reine (nicht angesäuerte) Fixirnatronlösung.

mittleren Temperatur von 18 Grad C. entwickelt und fixirt. Die Sensitometernummern können dann leicht abgelesen werden. Die Colonnen 1, 2 und 3 geben die Nebeneinanderstellung der correspondirenden Sensitometernummern, z. B. soll Nr. 20 bei $^1/_3$ m Abstand identisch sein mit Nr. 11 bei 1 m Lichtabstand u. s. w.

Setzt man die schwächste Lichtmenge in diesem Systeme = 1, so ergibt die zweite Rubrik der Tabelle I die relativen Lichtmengen, welche den betreffenden Sensitometernummern entsprechen. Da man zur Construction der charakteristischen Schwärzungscurve (siehe unten) den Logarithmus dieser relativen Lichtmengen braucht, so sind die entsprechenden Logarithmen der relativen Maasszahlen der Lichtmengen in der dritten Rubrik dieser Tabelle beigegeben. Die Bestimmung der Schwellenwerthe ersieht man am besten in Secunden-Meter-Kerzen (Hefner-Einheiten), welche Werthe in der vierten Rubrik angeschlossen sind. Die relative Lichtempfindlichkeit einer Platte kann aus der fünften Rubrik entnommen werden (reciproker Werth der Lichtmengen die grösste Empfindlichkeit = 100 gesetzt); liegt z. B. die schwächste, eben sichtbare Sensitometernummer (Schwelle) einer Plattensorte bei 0,143 Secunden-Meter-Kerzen (= 10 Grad Scheiner), dagegen bei einer anderen Sorte bei 0,013 Secunden-Meter-Kerzen (= 20 Grad Scheiner), so ist letztere Plattensorte im Verhältniss von $\frac{100}{8 \cdot 9}$ lichtempfindlicher als erstere.

Nach Eder's Versuchen zeigen photographische Bromsilber-Gelatineplatten guter mittlerer Empfindlichkeit (wie sie zu Porträtaufnahmen verwendet werden) die Empfindlichkeit von 10 Grad Scheiner = 0,143 Secunden-Meter-Kerzen Schwellenwerth; rapide Platten für Momentaufnahmen zeigen die Empfindlichkeit von 16 bis 17 Grad Scheiner = 0,03 Secunden-Meter-Kerzen Schwellenwerth, in günstigen Fällen noch etwas mehr, während unempfindliche Bromsilber-Gelatine-Trockenplatten (feinkörnige für Reproductionszwecke) circa 4 Grad Scheiner = 2,0 Secunden-Meter-Kerzen Schwellenwerth besitzen. Knapp unter diesem Schwellenwerthe muss man sich halten, wenn man „Vorbelichtungen“ vornehmen will, welche eben noch unter der Grenze der nachweislichen photographischen Bilderzeugung (Lichtschleier) stehen.

Die in der Praxis meistens übliche Angabe der Empfindlichkeit durch Angabe des geringsten Schwärzungsgrades gibt für bestimmte Entwickler ziemlich constante Zahlen, wenn man die zu prüfenden photographischen Platten jedesmal bis zur beginnenden Verschleierung entwickelt. Die Bestimmungen verschiedener Beobachter differiren in der Regel nur um 1 Grad des Scheiner'schen Sensitometers, selten um 2 Grade. Da diese Differenzen in der praktischen Photographie für die

Tabelle I.

Nummer des Scheiner-Sensitometers (Lichtabstand 1/2,94 m, Exposition 14 Min. 24 Sec.)	Nummer des Scheiner-Sensitometers (Lichtabstand 1/2,94 m, Exposition 1 Minute)	Nummer des Scheiner-Sensitometers (Lichtabstand 1 m, Exposition 1 Minute)	Relative Lichtmenge	Logarithmus der Lichtmenge	Licht-intensität in Secunden-Meter-Kerzen	Relative Lichtempfindlichkeit der Platten
		20	1	0,00	0,013	100
		19	1,27	0,10	0,016	78,5
		18	1,62	0,21	0,021	61,6
		17	2,07	0,32	0,026	48,3
		16	2,64	0,42	0,033	37,9
		15	3,36	0,53	0,042	29,8
		14	4,28	0,63	0,054	23,4
		13	5,45	0,74	0,069	18,3
		12	6,95	0,84	0,088	14,4
	20	11	8,86	0,95	0,112	11,3
	19	10	11,3	1,05	0,143	8,9[1]
	18	9	14,4	1,16	0,182	7,0
	17	8	18,3	1,26	0,232	5,5
	16	7	23,4	1,37	0,295	4,3
	15	6	29,8	1,47	0,376	3,4
	14	5	37,9	1,58	0,478	2,6
	13	4	48,3	1,68	0,610	2,1
	12	3	61,6	1,79	0,779	1,6
	11	2	78,5	1,89	0,994	1,3
	10	1	100,0	2,00	1,263	1,00
20	9	*a*	127	2,10	1,604	0,79
19	8	*b*	162	2,21	2,046	0,62
18	7	*c*	207	2,32	2,614	0,48
17	6		264	2,42	3,3	0,38
16	5		336	2,53	4,2	0,30
15	4		428	2,63	5,4	0,23
14	3		545	2,74	6,9	0,18
13	2		695	2,84	8,8	0,14
12	1		886	2,96	11,2	0,11
11	*a*		1130	3,07	14,3	0,089
10	*b*		1440	3,17	18,2	0,070
9	*c*		1830	3,29	23,2	0,055
8			2340	3,37	29,5	0,043
7			2980	3,47	37,6	0,034
6			3790	3,58	47,8	0,026
5			4830	3,68	61,0	0,021
4			6160	3,79	77,9	0,016
3			7850	3,89	98,4	0,013
2			10000	4,00	126	0,010
1			12700	4,10	160	0,0079
a			16200	4,21	205	0,0062
b			20700	4,32	261	0,0048
c			26400	4,42	330	0,0038

1) Mittlere Empfindlichkeit von Bromsilber-Gelatineplatten.

Beurtheilung der Empfindlichkeit und Verwendbarkeit einer Plattensorte nicht stark ins Gewicht fallen, so kann die Fehlergrenze von 1 bis höchstens 2 Grade des Scheiner'schen Sensitometers bei praktischen photographischen Arbeiten als zulässsig erklärt werden, worauf Eder schon früher hingewiesen hat.[1])

Die Empfindlichkeit einer Trockenplatte (Angabe des Schwellenwerthes) allein ist nicht maassgebend für deren photographische Verwendbarkeit. Die Platten sollen auch frei von Schleier sein und überdies die Licht- und Schattenabstufungen gut wiedergeben, d. h. gute „Gradation" zeigen.

Ein Diapositiv wird gut und richtig graduirt sein, wenn die von den verschiedenen Stellen durchgelassenen Lichtintensitäten annähernd in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie die wirklichen Lichtintensitäten an den betreffenden Stellen des photographirten Objectes.

Zur Ermittlung des Umstandes, ob eine photographische Platte fähig ist, bei gewisser Belichtung eine richtige Gradation zu geben, muss man den Schwellenwerth und überdies die Zunahme der photographischen Schwärzung bei zunehmender Lichtwirkung kennen.

Eine genügend umfassende Scala der fortschreitenden Schwärzung wird bei Bromsilber-Gelatineplatten am besten erhalten, wenn man im Scheiner-Sensitometer Lichtmengen von 0,112 bis 23,2 Secunden-Meter-Kerzen einwirken lässt. Dies erreicht man nach Eder's Versuchen am besten bei einem Abstande der Benzinkerze vom Scheiner-Sensitometer $= {}^{1}/_{2{\cdot}94}$ m und 1 Minute Expositionszeit. Die Schwärzungsscala umfasst dann meistens die schwächsten und stärksten, eben noch mit Sicherheit messbaren Nummern, welche für die Schwärzungscurve (siehe unten) maassgebend sind.

I. Methoden zur Bestimmung verschiedener Schwärzungsgrade bei Bromsilber-Gelatineplatten.

Die exacte Bestimmung der Schwärzung photographischer Platten (im Hervorrufer) kann durch directe absolute Messung der Lichtundurchlässigkeit des Silberniederschlages erzielt werden.

Bei der absoluten Messung der Schwärzung der einzelnen Felder einer solchen Normalscala ging Eder folgendermaassen vor: Es wurde mit dem grossen Scheiner-Sensitometer eine Scala progressiver photographischer Schwärzungen auf einer Bromsilberplatte (mit Eisenoxalat-Entwickler) hergestellt und deren verschieden geschwärzte Felder in

1) Phot. Corresp. 1898. S. 657.

einem Weber'schen Photometer (von Schmidt und Haensch in Berlin) auf ihre Undurchlässigkeit gegen Licht untersucht; es wurde das Intensitätsverhältniss des auffallenden zum durchgelassenen Lichte $\left(\frac{i}{i'}\right)$ bestimmt, indem die photographische Platte unmittelbar an die durchscheinende Milchglasplatte des Weber'schen Photometers gelegt wurde. Diese Verhältnisszahl gibt das Maass der Lichtundurchlässigkeit der photographischen, mehr oder weniger geschwärzten Schichten.

Derartige Messungen wurden an mehreren Streifen von Bromsilbergelatine, welche im Scheiner-Sensitometer eine allmählich steigende Schwärzung erlitten hatten, wiederholt und dadurch Normalscalen[1]) von genau gemessener, gradatim steigender Lichtundurchlässigkeit erhalten.

Die Undurchsichtigkeits-Messungen photographischer Platten im Weber'schen oder ähnlichen Photometern sind in hohem Grade zeitraubend und werden nur durchgeführt, um möglichst genau bestimmte Schwärzungsscalen zu erhalten, welche als Standards für die weitaus expeditiveren und höchst genauen Undurchlässigkeitsmessungen mittels Hartmann's Mikrophotometer dienten. Das von J. Hartmann construirte Mikrophotometer[2]) ist ausserordentlich gut geeignet, um die Schwärzung grosser oder auch sehr kleiner Stellen zu ermöglichen, setzt aber eine genau gemessene Scala von allmählich steigender Undurchsichtigkeit voraus.

In Fig. 26 ist ein verticaler Durchschnitt desselben gegeben. Parallel zu einer horizontalen Grundplatte U wird von vier Säulen Z ein in der Mitte durchlochter runder Tisch von 25 cm Durchmesser, auf welchen die photographische Platte gelegt wird, getragen. Senkrecht über der Tischöffnung befindet sich das Objectiv eines gebrochenen Mikroskopes ABC, welches ein scharfes Bild des Plattenkornes in der Mitte der Basis des rechtwinkligen Reflexionsprismas B entwirft und mit dem Ocular A beobachtet werden kann.

Das Prisma besitzt die von Lummer und Brodhun[3]) angegebene Einrichtung.

In D befindet sich ein zweites, genau gleiches Mikroskopobjectiv G, welches mittels des Triebes E auf die Schicht einer in O befindlichen Platte so eingestellt werden kann, dass das Bild ebenfalls in der Mitte des Doppelprismas liegt. In das Ocular A sehend, wird man demnach in der Mitte des Gesichtsfeldes ein kleines Stück der auf den

1) Dieselben sind grauschwarz, weil als Entwickler Eisenoxalat dient. Bei solchen Scalen geht die optische und photographische Dichtigkeit annährend parallel.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 106.

3) Vergl. „Zeitschrift für Instrumentskunde“, 9, 1889. S. 23.

Tisch *L* gelegten Platte erblicken, während rings das übrige Gesichtsfeld vom Bild der Platte *O* erfüllt wird.

Die Platte *O* ist der eigentlich messende Theil, man kann sie als einen auf photographischem Wege hergestellten Photometerkeil bezeichnen, welcher in der Längsrichtung der Platte eine gleichmässig zunehmende Schwärzung zeigt.

Diese Keile stellte Eder nach Hartmann's Vorschlag mittels des früheren Scheiner'schen Sensitometers her, dessen rotirende Scheibe eine ununterbrochene Curve enthielt. Der Keil wird in einem Schieber *N* befestigt, der innerhalb des Rahmens *M* durch den Zahntrieb *G* senkrecht zur Mikroskopaxe verschoben werden kann. Die Stellung des Schiebers im Rahmen wird an einer Millimetertheilung abgelesen.

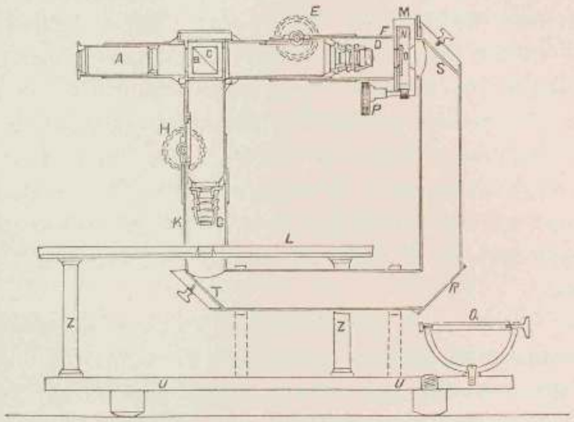


Fig. 26.
Mikrophotometer von J. Hartmann.

Als Lichtquelle diente eine Lampe, die ihr Licht direct senkrecht auf die Platte *R* wirft. Schwankungen der Helligkeit der Lichtquelle sind auf die Messungen ohne jeden Einfluss. Die Spiegel *S* und *T* können zur Reinigung bequem aus den Rohren herausgezogen werden. Um alles Seitenlicht ferzuhalten, sind über die Objectivenden der Mikroskope noch Hülsen *F* und *K* geschoben.

Auf den Tisch *L* legt man zuerst die zu prüfende Platte und verschiebt den Keil so lange, bis diese Stelle in der Mitte des Prismas genau dieselbe Schwärzung zeigt, wie ihre Umgebung.

Durch Vergleich des Scalenwerthes von Eder's Photometerkeiles im Hartmann'schen Mikrophotometer mit dem thunlichst genau auf ihre Lichtundurchlässigkeit im Weber'schen Photometer gemessenen Normalstreifen (entwickelten Bromsilber-Gelatineplatten) wurde die Scala

des Mikrophotometer geaicht. Tabelle II zeigt den Werth der Scalentheile an dem Mikrophotometer auf Grund der Messungen der Lichtundurchlässigkeit[1]) mehrerer Normalstreifen.

Tabelle II.

Werth der Scalentheile an dem von Eder benutzten Mikrophotometer.

Licht-Undurch-lässigkeit	Opacität oder Schwärzung (Logarithmus der Undurch-lässigkeit)	Scalentheile	Licht-Undurch-lässigkeit	Opacität oder Schwärzung (Logarithmus der Undurch-lässigkeit)	Scalentheile
1000	3,0	74	15,9	1,2	52,2
500	2,7	72	14,1	1,15	51,6
316	2,5	70,0	12,6	1,1	50,9
250	2,4	69,0	11,2	1,05	50,1
200	2,3	68,0	10,0	1,0	49,3
160	2,2	66,7	9,0	0,95	48,5
141	2,15	66,0	8,0	0,9	47,7
126	2,1	65,4	7,1	0,85	46,5
112	2,05	64,7	6,3	0,8	45,5
100	2,0	64,0	5,6	0,75	44,5
89	1,95	63,3	5,0	0,7	43,5
79,5	1,9	62,5	4,5	0,65	42,5
70,8	1,85	61,8	4,0	0,6	41,5
63	1,8	61,0	3,5	0,55	40,5
56,3	1,75	60,2	3,2	0,5	39,5
50	1,7	59,5	2,8	0,45	38,4
44,7	1,65	58,8	2,5	0,4	37,2
40	1,6	58,0	2,2	0,35	36,0
35,5	1,55	57,3	2,0	0,3	34,5
31,6	1,5	56,5	1,8	0,25	32,9
28,2	1,45	55,7	1,6	0,2	31,0
25,1	1,4	55,0	1,4	0,15	29,0
22,4	1,35	54,2	1,26	0,1	25,5
20,0	1,3	55,3	1	0,00	—
17,8	1,25	52,9			

Die nunmehr mittels des Mikrophotometers ablesbare Undurchlässigkeit photographischer, entwickelter und fixirter Platten geben mit geringer Mühe Zahlen von sehr hoher Genauigkeit, welche wohl die bisher gemachten Messungen dieser Art an Sicherheit übertreffen.

1) Das ist das Verhältniss des auffallenden Lichtes zu dem durch die Schichte durchgegangenen Lichte.

Mit Hilfe dieser expeditiven und genauen Methode stellte der Verfasser eine Reihe von Untersuchungen an, welche für die Kenntniss der photographischen Verfahren (Hervorrufungsprocesse auf Silberschichten) von Interesse sind.

II. Die Schwärzung photographischer Platten.

Der Silberniederschlag einer entwickelten photographischen Platte erscheint um so dichter, undurchsichtiger, schwärzer im durchfallenden Lichte, je weniger Licht er durchlässt, d. h. je mehr metallisches Silber auf die Flächeneinheit der Schicht niedergeschlagen ist; hierbei übt jedoch der moleculare Zustand, Korngrösse und Kornzahl des Silberniederschlages einen bemerkenswerthen Einfluss.[1])

Ist a für eine gewisse Schwärzung das Intensitätsverhältniss vom auffallenden zum durchgelassenen Lichte $\left(\frac{i}{i'}\right)$, so setzt man (analog den bei dem Durchgange des Lichtes durch verschieden dicke, durchlässige Medien beobachteten Erscheinungen):

$$a = e^D,$$

worin e die Basis der natürlichen Logarithmen ist, und betrachtet die der Dicke der durchlässigen Medien analoge Grösse D als Dichtigkeit der photographischen Platten.

In diesem Sinne ist die Dichtigkeit einer Platte oder, wie man auch sagt, ihre Schwärzung somit der Logarithmus ihrer Undurchlässigkeit gegen Licht. Die Einführung dieser Grösse hat sich in der Sensitometrie bewährt, entsprechend den sensitometrischen Untersuchungen von Hurter und Driffild,[2]) sowie von Schwarzschild.[3])

Aus praktischen Gründen entschied sich der Verfasser für gewöhnliche Brigg'sche Logarithmen, da mit natürlichen Logarithmen schlecht zu rechnen ist. Es empfiehlt sich für die Zwecke der praktischen Sensitometrie

$$a = 10^S$$

---

1) Es handelt sich hier um sogenanntes feinvertheiltes „moleculares" Silber, d. i. Silber, dessen Molecule durch irgendwelche andere Theilchen von einander getrennt sind; zum Unterschiede von cohärentem metallischen Silber (vergl. Wernicke, Wied. Ann. Physik u. Chemie, 1894, Bd. 52 S. 523; ferner O. Wiener, Wied. Ann. 1899, Bd. 69, S. 499).

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899.

3) Phot. Corresp. 1899.

zu setzen und S als praktisches Maass der Schwärzung zu benutzen, wie dies in vorliegender Abhandlung geschieht. S ist dann der gewöhnliche Logarithmus von a, und es besteht die Gleichung

$$S = D \log e = 0{,}4343\, D.$$

R. Luther schlägt zur Bezeichnung der für ein photographisches Negativ charakteristischen Grössen folgende Nomenclatur vor (Zeitschr. f. physikal. Chemie 1900. Bd. 33. S. 252), welche sehr entsprechend erscheint:

1. Der Bruchtheil des auffallenden Lichtes, welcher von einer planparallelen Schicht durchgelassen wird, also der Bruch $\frac{\text{durchgelassenes Licht}}{\text{auffallendes Licht}} \left(\frac{i'}{i}\right)$ wird mit dem Namen Transparenz bezeichnet. Die Transparenz ist stets ein echter Bruch und hat für eine absolut durchsichtige Schicht den Werth 1, für eine absolut undurchsichtige den Werth 0. Die Transparenz mehrerer hintereinander gelagerten Schichten ist gleich dem Producte der Transparenzen jeder einzelnen.

2. Das Reciproke der Transparenz, also der Bruch $\frac{\text{auffallendes Licht}}{\text{durchgelassenes Licht}}$ $\left(\frac{i}{i'}\right)$ wird mit Opacität bezeichnet. Der numerische Werth der Opacität ist stets grösser als 1 und beträgt für absolut durchlässige Schichten 1, für absolut undurchlässige ∞. Die Opacität mehrerer hintereinander geschalteter Schichten ist gleich dem Producte der Opacitäten der einzelnen.

3. Der dekadische Logarithmus der Opacität wird von Luther mit Extinction bezeichnet und entspricht völlig dem Begriffe „Schwärzung" in Eder's „System der Sensitometrie" und Schwarzschild's Abhandlung und andererseits der „Dichtigkeit" nach Hurter und Driffield. Die Werthe der Extinction (= Schwärzung) einer absolut undurchsichtigen Schichte können zwischen 0 und ∞ liegen. Die Extinction (Schwärzung) einer absolut durchsichtigen Schicht ist 0; einer Platte, welche $^1/_{10}$ des auffallenden Lichtes durchlässt = 1 u. s. w. Die Extinction mehrerer Schichten hintereinander ist gleich der Summe der Einzelextinctionen. Das Reciproke des Extinctionwerthes gibt an, wieviel der betreffenden Schichten übereinandergelagert werden müssen, damit das durchgelassene Licht $^1/_{10}$ des auffallenden beträgt. Die wissenschaftliche Bedeutung der Extinction (= Schwärzung photographischer Platten) liegt darin, dass ihr numerischer Werth proportional der Menge des Licht schwächenden Stoffes ist, welcher vom Strahlenbündel von bestimmten Querschnitt durchsetzt werden muss (s. weiter unten S. 222).

Die Zahl, welche das Maass der „Schwärzung" einer entwickelten und fixirten photographischen Platte repräsentirt, ist bei ein und derselben Plattensorte und Entwicklungsart dem Gewichte des metallischen Silbers auf der Flächeneinheit proportional und entspricht dem auf das Auge hervorgerufenen Licht-, respective Dunkelheitseindrucke.[1])

Die „Schwärzung" gewöhnlicher guter Negative liegt bei Porträtaufnahmen (Studienköpfen) vom Schatten bis zum hellsten Lichte zwi-

---

1) Hurter und Driffield, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 219.

schen 0 bis 1,5, bei Landschaften oder kräftigen Negativen zwischen 2 bis höchstens 2,5, welche letztere Dichtigkeit nur besonders contrastreichen Negativen mit intensiver Schwärzung der hellsten Lichter zukommt. Die Schwärzung = 1 entspricht einem kräftigen Mittelton des photographischen Negatives und einer Undurchlässigkeit gegen Licht = 10 (vergl. S. 219, d. h. Licht von der Intensität 1 wird beim Durchgang auf $^1/_{10}$ geschwächt (log 10 = 1).

Man kann die Silbermenge quantitativ bestimmen, welche, auf eine gewisse Plattenfläche vertheilt, die „Schwärzung“ = 1 hervorruft. Nach Hurter und Driffield bewirkt eine Menge von 0,0131 g metallischem Silber auf eine Plattenfläche von 100 cm² die „Schwärzung“ („Extinction“) = 1, falls das Bromsilberbild mittels Eisenoxolat entwickelt war.

Um die Angaben zu controliren, belichtete Eder mehrere photographische Trockenplatten vom Flächenausmaasse 18×24 cm verschieden lang und entwickelte mit Eisenoxalat. Es resultirten gleichmässig geschwärzte Platten, welche beim Untersuchen im Mikrophotometer die mittlere Schwärzung von 0,5, 0,8, 1,0, 1,5 und 2,0 zeigten. Diese Platten wurden mittels eines Gemisches von Chromsäure und Salzsäure in Chlorsilber übergeführt, gewaschen, das Chlorsilber in Ammoniak gelöst und mit Salpetersäure gefällt; bei anderen Proben wurden die Gelatineschichten in warmem Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure gekocht, das Silber mit Salzsäure gefällt und das Chlorsilber gewogen. Es ergab sich für verschiedene Opacitäten bei Schattera- und Schleussner-Gelatineplatten untenstehendes Quantum von metallischem Silber. Nasse Jodbrom-Collodionplatten (mit Eisenvitriol-Entwickler und Cyankalium-Fixirung) wurden in analoger Weise analysirt.

	Bromsilber-Gelatineplatte	Nasse Collodionplatte
Schwärzung 0,5 . .	0,0057 g	
„ 0,8 . .	0,0070 „	
„ 1,0 . .	0,0109 „	0,0070 g
„ 1,5 . .	0,0160 „	0,0097 „
„ 2,0 . .	0,0195 „	0,0130 „

Die Zahlen für Bromsilber-Gelatine („Porträtplatten“) stimmen mit Hurter und Driffield's Angaben befriedigend überein. Ferner zeigt es sich, dass wirklich das Maass der Schwärzung dem Gewichte des auf die Flächeneinheit ausgeschiedenen metallischen Silbers annähernd proportional ist.

Bei anderen Proben wurde die Platte mittels Rodinal, Glycin, Hydrochinon entwickelt und im sauren Fixirbade fixirt, und Eder fand pro 100 cm^2 Fläche die Silbermenge von 0,0110 g für die Schwärzung = 1. Diese Zahl nähert sich also sehr dem Befunde für Eisenoxalat-Entwickler.

Bei nassen Collodionplatten werden dieselben Schwärzungen mit geringeren Quantitäten Silber erzielt, als bei Bromsilber-Gelatineplatten (siehe Tabelle). Cohärentes Silber in Form von versilberten Glasspiegeln ist relativ noch undurchlässiger gegen Licht; denn nach Eder's Analysen wird die Opacität 1,5 bereits durch 0,0039 g Silber, die Opacität 2,0 durch 0,0052 g Silber bewirkt. Der moleculare Zustand der metallischen Silberschichte ist also von Einfluss auf die Schwärzung (Extinction).

Besteht das photographische Silberbild nicht aus reinem metallischen Silber, sondern fallen die Oxydationsproducte des Entwicklers (z. B. bei Pyrogallol) als braungelbes Farbstoffbild an die Silberbildstellen an, so ist zur Erzielung derselben optischen Extinction weniger Silber erforderlich, als beim Eisenoxalat; z. B. entsprechen 0,0104 g mittels Pyrogallol reducirten Silbers pro 100 cm^2 der Extinction (Schwärzung) = 1, nach Hurter und Driffield.

III. Empfindlichkeitsbestimmung einer Platte nach dem System des Pariser photographischen Congresses 1889 nach Reduction auf absolute sensitometrische Maasse.

Es genügt nicht, dass eine Bromsilberplatte bei sehr schwacher Lichtwirkung (Momentaufnahmen) schwache, gerade noch nachweisbare Schwärzungen im Entwickler gibt, denn diese liefern beim Copiren ungenügende Deckung. Wenn die Sensitometerprobe aber eine Schwärzungsscala liefert, bei welcher auf die schwächsten Nummern bald besser deckende, merklich stärker geschwärzte Nummern folgen, so gibt ein bei kurzer Belichtungszeit hergestelltes Negativ genügend kräftige, copirfähige photographische Matrizen. In den gewöhnlichen Fällen der Photographie erscheint jene Bromsilberplatte als empfindlichere, deren schwächeres Ende der Schwärzungsscala (unter sonst gleichen Verhältnissen) die grössere Schwärzung aufweist.

Aehnliche Erwägungen bewogen den Internationalen photographischen Congress, 1889,[1]) bei der Sensitometrie der photographischen

1) Congrès International de Photographie, Paris 1889; Brüssel 1891. Die Congressprotokolle erschienen Paris 1892 (Auszug der Sensitometrie-Methode siehe A. Londe, La photographie moderne, Paris 1896, p. 226).

Trockenplatten nicht die schwächste, letzte, eben noch sichtbare Sensitometernummer als Maass der Empfindlichkeit anzunehmen, sondern eine etwas dunklere Schwärzung, welche als Normalton bei der Ablesung der Empfindlichkeit acceptirt wurde. Zur Ermittlung solcher Tonscalen wird folgendes Princip eingehalten. Man lässt z. B. die Hälfte einer rein weissen Scheibe vor einem schwarzen Hintergrunde rotiren. Diese Nuance erhält man auch, wenn man schwarze Linien auf weissem Papier derartig zieht, dass die weissen und schwarzen Stellen gleich breit sind. Diese Nuance wird in dem Congress-Beschlusse 1889 als mittlerer Normalton Nr. 5 bezeichnet. Nach ähnlichen Principien erhält man auch andere grauschwarze Töne, welche den Congress-Protokollen in Kupferdruck beigegeben sind. Die relative Empfindlichkeit zweier Platten wird bestimmt, indem man beim Lichte einer abgeblendeten Amylacetat-Normallampe (1 m Abstand) Streifen von Bromsilber-Gelatine stufenweise (von 5 zu 5 Secunden) exponirt, entwickelt, fixirt und dann vergleicht, welche Lichtmenge erforderlich ist, um im gegebenen Falle die Normalschwärzung zu erzielen.

Mittels einer Originalscala des Pariser Congresses 1889 stellte Eder genaue Messungen über die entsprechende Schwärzungszahl an, um das (übrigens in der Praxis nirgends acceptirte) Pariser System mit dem Scheiner'schen System in Beziehungen zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde bei 16 Sensitometerstreifen jene Stelle bestimmt, welche (auf weisses Papier gelegt) identisch mit der Schwärzung des Normaltones des Pariser Congresses sich zeigte. Die Schwärzung dieser Stellen wurde mittels des Mikrophotometers (s. oben) genau bestimmt und es ergab sich, dass der Pariser Normalton einer mit Eisenoxalat entwickelten Bromsilber-Gelatineplatte (auf weisses Papier gelegt) dann vorliegt, wenn die Schwärzung = 0,35 beträgt.

Obiges System der Bestimmung eines grauen Normaltones bringt die grosse Schwierigkeit mit sich, dass etwa auftretende „Schleier“ der Platte (s. d.) die Schwärzung stark beeinflussen und dass bei stark schleierigen Platten die Ablesungen ganz werthlos werden, wenn man nicht die „Schleierschwärzung“ in Abrechnung bringt, was dann keine einfache Sache mehr ist.

Deshalb bleibt man in der photographischen Praxis mit Recht dabei, die mit grösserer Sicherheit ablesbare letzte, schwächste Sensitometernummer als Empfindlichkeitsmaass (Schwellenwerth, Empfindlichkeit) anzugeben.

IV. Prüfung der Uebereinstimmung der correspondirenden Sensitometernummern mit Scheiner's Sensitometer bei verschiedenem Lichtabstande.

Unter der Voraussetzung der strengen Gültigkeit der Reciprocitätsregel sind in der Tabelle I auf S. 215 drei correspondirende Beobachtungsreihen beim Scheiner'schen Sensitometer angegeben und die bei 1 m, ferner die bei $^1/_3$ m Lichtabstand mit 60 Secunden Expositionszeit und bei $^1/_3$ m Lichtabstand und 14 Minuten 24 Secunden Expositionszeit erhaltenen gleichwerthigen [1]) Sensitometernummern gegenüber gestellt.

Es wurden nun vom Verfasser unter sonst gleichen Verhältnissen (gleichartigen Bromsilberplatten, gleichzeitiger Hervorrufung etc.) thatsächliche Schwärzungsmengen an den verschiedenen Serien mittels des Mikrophotometers angestellt.

Es ergab sich aber bei der Messung der Schwärzung der Bromsilberplatten keineswegs eine völlige Uebereimmung, sondern nur eine ziemliche Annäherung der bei 1 m Lichtabstand und $^1/_3$ m Abstand correspondirenden (gleichen Lichtmengen entsprechenden) Sensitometernummern.

Die nachstehende Tabelle III zeigt den photographischen Effect (Schwärzung der Bromsilberplatte im Entwickler) ein und derselben „Lichtmenge" bei verschiedenem Lichtabstande und entsprechend variirter Expositionszeit; die nebeneinander stehenden horizontalen Zahlenreihen entsprechen dem gleichen Producte $i \cdot t$, aber die dazu gehörigen Schwärzungen sind nicht gleich.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass beim Scheinerschen Sensitometer es nicht ganz einerlei ist, ob man die Bestimmung der Empfindlichkeit oder der Schwärzungscurve bei 1 m Lichtabstand und 1 Minute Expositionszeit oder wesentlich grösserem oder kleinerem Lichtabstand und entsprechend kürzerer oder längerer Expositionszeit vornimmt. Es stellen sich mitunter Differenzen von ungefähr 1 Grad Scheiner (in einzelnen Fällen 2 Grad Scheiner) ein.

Um denselben Betrag differiren auch die berechneten Sensitometerangaben bei $^1/_3$ m Abstand und 1 Minute Expositionszeit (verglichen mit den correspondirenden Sensitometerzahlen bei 1 m Abstand und 1 Minute Exposition). Nach der Rechnung soll 1 Grad Scheiner bei

---

1) Das sind die derselben berechneten Lichtmenge entsprechenden Sensitometernummern.

1 m Abstand und 1 Minute Exposition mit 10 Grad Scheiner bei $^1/_{2{,}94}$ m Abstand und 1 Minute Exposition übereinstimmen. Es traf dieser Fall bei Rapidplatten annähernd ein, aber in mehreren Fällen blieb die Sensitometerangabe bei $^1/_{2{,}94}$ m Abstand um eine Nummer des Scheiner-schen Sensitometers zurück.

Tabelle III.

Schwärzung einer Bromsilber-Gelatineplatte im Scheiner-Sensitometer bei verschiedenem Lichtabstande.

Secunden-Meter-Kerzen	Bei 1 m Kerzenabstand und 1 Minute Belichtung		Bei 4 m Kerzenabstand und 16 Minuten Belichtung	Bei $^1/_3$ m Kerzenabstand und 1 Minute Belichtung		
	Sensitometernummer	Schwärzung		Sensitometernummer	Schwärzung	
2,6	*c*	0,89	0,70	7	0,85	Schattera-Platte (Eisenoxalat-Entwickler)
2,0	*b*	0,78	0,57	8	0,74	
1,6	*a*	0,68	0,50	9	0,65	
1,3	1	0,59	0,46	10	0,54	
1,0	2	0,51	0,42	11	0,48	
0,79	3	0,41	0,40	12	0,39	
0,61	4	0,38	0,37	13	0,36	
0,48	5	0,35	0,35	14	0,34	
2,6	*c*	0,85	0,72			Schleussner-Platte
2,0	*b*	0,71	0,57			
1,6	*a*	0,57	0,50			
1,3	1	0,48	0,41			
1,0	2	0,38	0,36			
0,79	3	0,33	0,33			
0,61	4	0,31	0,29			
0,48	5	0,29	0,25			
0,38	6	0,26	0,23			
2,6	*c*	1,37		7	1,35	länger entwickelt
1,3	1	0,79		10	0,84	
0,61	4	0,53		13	0,55	
0,3	7	0,36		16	0,35	
2,6	*c*	0,90		7	0,88	kürzer entwickelt
1,3	1	0,56		10	0,55	
0,61	4	0,41		13	0,40	
0,3	7	0,29		16	0,29	

Immerhin wird es für die Praxis vollkommen genügen, wenn man die bei $^1/_{2{,}94}$ m Abstand und 1 Minute Expositionszeit im Scheiner-

schen Sensitometer ermittelte Schwärzungscurve als normale gelten lässt und die absolute Empfindlichkeit oder der Schwellenwerth (letzte sichtbare Nummer in der Periode der Unterexposition) in der Distanz von 1 m Lichtabstand und 1 Minute Expositionszeit bestimmt.

Die Beobachtungsfehler von 1 bis 2 Grad Scheiner können bei dem gegenwärtigen Stand der praktischen Sensitometrie vielleicht vernachlässigt werden oder man kann entsprechende Correcturen vornehmen, wozu diese Tabellen alle Behelfe darbieten.

Für wissenschaftliche Untersuchungen, bei welchen grösstmögliche Genauigkeit verlangt wird, sind diese Abweichungen zu berücksichtigen. Sie haben ihren Grund darin, dass die Reciprocitätsregel nicht strenge gültig ist und auch das Verhalten photographischer Platten gegen intermittirende Belichtung spielt hierbei eine Rolle.

Belichtet man Bromsilber-Gelatineplatten unter dem Einflusse gleicher Lichtmengen (constantem $i \cdot t$) bei geändertem Lichtabstande, so macht sich ein Einfuss der Lichtintensität auf die photographische Wirkung geltend.

Die mikrophotometrischen Messungen zeigen deutlich die Abweichungen von der Reciprocitätsregel, wobei allerdings auch noch die Phänomene der intermittirenden Beleuchtung eine Complication herbeiführen.

Exponirt man z. B. in Scheiner's Sensitometer bei einer Kerzendistanz von 1 m 1 Minute lang, bei 4 m Distanz 16 Minuten und bei $^1/_3$ m entsprechend kürzer, so soll man gleiche Schwärzungen der Bromsilberplatte im Entwickler erwarten. Das Experiment zeigt aber bei den Versuchen mit Lumière-, Schleussner- und Schattera-Platten,[1]) dass bei schwachen Lichtintensitäten (4 m Lichtabstand und 16 Minuten Exposition im Scheiner-Sensitometer) die photographische Schwärzung des Bromsilbers im Entwickler meistens um 1 Grad bis höchstens 2 Grad Scheiner zurückbleibt (in den Halbtönen bleiben die Schwärzungszahlen um 0,15 zurück,[2]) d. h. um diesen Betrag kleiner ist, als wenn man bei 1 m Lichtabstand 1 Minute lang belichtet.

Steigert man die Lichtintensität durch Annäherung der Kerze auf $^1/_3$ m Abstand, so war bei vereinzelten Versuchsreihen die photographische Schwärzung stärker als bei 1 m Abstand (Lumière-Platten), während bei der Mehrzahl der Fälle auffallenderweise die Schwärzung

1) Durchwegs reine Bromsilber-Gelatineplatten.

2) In einigen Fällen waren bei beiden Fällen die Schwärzungen nahezu constant.

bei $^1/_5$ m Abstand um 1 Grad Scheiner geringer war, als bei 1 m (bei constantem Product $i \cdot t$).

Diese Differenz ist wohl im Mikrophotometer messbar, aber in der Praxis kaum bemerkbar.

Diese ohne Zweifel vorhandenen Abweichungen von der Reciprocitätsregel, welche am genauesten Dr. Schwarzschild[1]) bei seinen Versuchen an der K. K. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien und an der Kuffner'schen Sternwarte in Ottakring feststellte, erfolgen in folgendem Sinne: Bei Verringerung der Lichtintensität muss man zur Erzielung einer bestimmten photographischen Schwärzung von Bromsilber-Gelatineplatten im Entwickler unverhältnissmässig länger belichten, als die Reciprocitätsregel verlangt, oder wie Schwarzschild (a. a. O.) zuerst präcise ausdrückte: Die Bromsilber-Gelatine hat die Eigenschaft, von der einstrahlenden Lichtenergie um so weniger für den photographischen Zweck zu verwenden, je langsamer die Energie zuströmt. Dazu kommt, dass eine gewisse Anfangswirkung zur Auslösung des photochemischen Processes nothwendig ist; sie ist je nach der Natur der lichtempfindlichen Schicht variabel, was namentlich bei dem Sensibilisirungsmaximum verschiedener Farbstoffe bei orthochromatischen Platten bemerkbar ist.

Gilt das Reciprocitätsgesetz, so ist die erzeugte Schwärzung S eine Function der eingestrahlten Lichtmenge. Nennt man letztere l, so ist also

$$S = \varphi(l), \qquad l = i \cdot t.$$

In beiden Fällen, wo das Reciprocitätsgesetz nicht gilt, hat Schwarzschild nachgewiesen,[2]) dass gleiche Schwärzung auf einer bestimmten Platte immer dann eintritt, wenn das Product

$$\lambda = i \cdot t^p$$

denselben Werth hat; λ ist hierbei die Lichtmenge, i die Lichtintensität, t die Belichtungsdauer und p eine innerhalb weiter Grenzen der Intensität und der Expositionszeit für die betreffende Platte charakteristische Constante. Es ist also das Reciprocitätsgesetz nur ein specieller Fall obiger Formel, aus der es entsteht, wenn man $p = 1$ setzt. Die Constante wechselt von Platte zu Platte, sie ist im Allgemeinen kleiner als 1; Schwarzschild fand bei einer Handelssorte von rapiden Bromsilber-

1) Phot. Corresp. 1899; s. auch Eder's Jahrbuch 1900. Ferner Untersuchungen von Michalke, Abney, Miethe (Eder's Handbuch der Photogr. 2. Aufl., Bd. II, S. 3); Precht (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 457) und Englisch (Archiv f. wiss. Phot.).

2) Phot. Corresp. 1899. Publicationen der Kuffner'schen Sternwarte in Wien, Band V.

Gelatineplatten[1]) und einer Schwankung der 1- bis 1000fachen Belichtungszeit, dass $p = 0{,}86$ ist, während der kleinste bisher bei Laboratoriumsexperimenten beobachtete Werth $p = 0{,}78$ sich aus Versuchen von Abney[2]) für ein Bromsilberpapier ergibt.

Die Wirkung intermittirender Beleuchtung auf Bromsilber-Gelatine ist stets etwas geringer als die Wirkung derselben Lichtmenge bei continuirlicher Beleuchtung. Diese Thatsache beobachtete Abney, dann R. Englisch und wurde in neuerer Zeit von K. Schwarzschild[3]) genau studirt.

Nach Schwarzschild's[4]) eingehenden Untersuchungen hängt die Wirkung des Intermittirens bei der Belichtung von Bromsilberplatten von zwei Grössen ab:

1. Von dem Verhältnisse der Pause zur Dauer der Einzelbelichtung, je länger im Verhältnisse die Pause, um so stärker die Abschwächung;

---

1) Für Schleussner-Platten war der Werth des Exponenten $p = 0{,}89$; für Lumière-Platten 0,96; für Schattera-Platten 0,86; für Platten der Berliner Anilinfabrik 0,86; für wenig empfindliche Smith-Platten 0,97 und für wenig empfindliche Wratten'sche Platten 0,82 (Schwarzschild, Publicationen der Kuffner'schen Sternwarte in Wien, 1900).

2) Photographic-Journal 1893—1894, S. 58.

3) Phot. Corresp. 1899. S. 111.

4) K. Schwarzschild (Phot. Corresp. 1899. S. 171) variirte die intermittirende Belichtung von Bromsilber-Gelatineplatten durch Aenderung:

1. des Verhältnisses der Pausenlänge zur Dauer der Einzelbelichtung q;

2. der Dauer von Einzelbelichtung und darauffolgender Pause zusammengenommen t;

3. der wirksamen Lichtintensität J;

4. der Gesammtversuchsdauer von der ersten bis zur letzten Belichtung T.

Mit diesen vier Grössen, die aus Gründen der Darstellung gerade so gewählt wurden, sind auch alle anderen gegeben, die eventuell interessiren könnten, z. B. die Dauer der Einzelbelichtung:

$$t_1 = \frac{t}{1+q},$$

die Dauer der Pause:

$$t_2 = \frac{t \cdot q}{1+q},$$

die Summe der Belichtungszeit:

$$T_1 = \frac{T}{1+q},$$

die Zahl der Unterbrechungen:

$$u = \frac{T}{t}.$$

Die Wirkung des Intermittirens wird aber nicht von den vier genannten Grössen, sondern nur von dem sub 1. genannten Verhältnisse und von der Lichtmenge, welche die Einzelbelichtung auf die Platte sendet, abhängen.

2. von der Lichtmenge, welche die Einzelbelichtung auf die Platte sendet. Ein bestimmtes Verhältniss der Pause zur Dauer der Einzelbelichtung schwächt um so mehr, je weiter diese Lichtmenge unter dem Schwellenwerthe liegt. Von geringem Einflusse ist hingegen der Grad der Schwärzung und die absolute Grösse der Belichtungszeit oder der Lichtintensität für sich genommen.

Um das verschiedene Verhalten der Platte gegen continuirliches unter intermittirendes Licht zu bestimmen, genügt ein einfacher Versuch und Benutzung derselben Normallichtquelle beim Abstande von 1 m.

Da 1 Scheiner-Kerze $= \frac{1}{13,2}$ Hefner-Normalkerzen entspricht, so muss man die in der Tabelle I, vierte Rubrik angegebenen Zahlen für Secunden-Meter-Kerzen mit 13,2 multipliciren, wenn man die Belichtungszeiten finden will (Lichtabstand der Scheiner'schen Kerze = 1 m), welche den zugeführten Lichtmengen, ausgedrückt in Secunden-Meter-Kerzen, entsprechen. Belichtet man ruckweise durch Aufziehen des Cassettenschiebers eine photographische Platte im Abstande von 1 m mit einer Scheiner'schen Bezinkerze während der so gefundenen Belichtungszeit, so kann man eine Scala der Schwärzungen bei continuirlicher Beleuchtung erhalten, welche mit den Lichtmengen der intermittirenden Beleuchtung mit der Scheiner'schen rotirenden Scheibe correspondirt.

Tabelle IV.

Sensitometernummern bei einem Abstande der Scheiner'schen Benzinkerze $= {}^1/_3$ m und einer Belichtungsdauer von 1 Minute (intermittirende Beleuchtung des normalen Scheiner-Sensitometers)	Entsprechende Sensitometernummer bei 1 m Kerzenabstand und 1 Minute Belichtungsdauer	Entsprechende Belichtungsdauer einer frei und continuirlich einwirkenden Scheiner'schen Benzinkerze bei 1 m Abstand
20	11	0,11 × 13,2 = 1,45 Sec.
18	9	0,18 × 13,2 = 2,38 „
16	7	0,30 × 13,2 = 3,96 „
13	4	0,61 × 13,2 = 8,05 „
10	1	1,26 × 13,2 = 16,63 „
7	*c*	2,61 × 13,2 = 34.45 „
4	. . . .	5,4 × 13,2 = 71,28 „
1	. . . .	11,2 × 13,2 = 147,84 „
c	. . . .	23,2 × 13,2 = 306 „

Es genügt, in Intervallen von je zwei bis drei Nummern des Scheiner'schen Sensitometers Stichproben zu machen, und zwar ent-

sprechen die Scheiner'schen Sensitometernummern bei $^1/_3$ Lichtabstand und 1 Minute Belichtungsdauer den in vorheriger Tabelle IV danebengestellten berechneten continuirlichen Belichtungen bei einem Abstande der Scheiner'schen Benzinkerze von 1 m.

Beschränkt man sich auf die Sensitometernummern für $^1/_3$ m Abstand

c, 1, 4, 7, 10, 13, 16

im Scheiner-Sensitometer (mit rotirender Scheibe), so kann man dieselben berechneten Lichtmengen[1]) erhalten, wenn man die Scheiner-sche Benzinkerze $\left(= \frac{1}{13,2} \text{ Hefner-Kerzen}\right)$ in 1 m Abstand auf eine photographische Cassette (mit photographischer Platte) einwirken lässt (Lichtquelle gegenüber der Mitte der Platte) und den Cassettenschieber ruckweise aufzieht; die nachfolgenden Belichtungen addiren sich hierbei zu den vorhergegangenen. Man muss demzufolge die Schieber in folgenden Zeitabschnitten von der Platte ruckweise wegziehen:

158^s, 77^s, 37^s, 18^s, 8^s, 4^s, 4^s.

Somit wird das erste Stück durch die Summe aller dieser Theilexposition belichtet werden (= 360 Secunden), das letzte Stückchen aber nur 4 Secunden lang, was der Sensitometernummer 16 bei $^1/_3$ m Lichtabstand genügend genau entspricht.

Eine Reihe derartiger Versuche stellte Eder an, um die Richtigkeit der folgenden Schwarzschild'schen Angaben zu prüfen:

„Der Unterschied in der Wirkung continuirlicher und intermittirender Belichtung hat aber noch zur Folge, dass mit der rotirenden Scheibe dieses Sensitometers nicht ganz die ursprüngliche Absicht erreicht wird, eine genaue Scala der Expositionszeiten bei constanter Lichtintensität zu bilden. Die höheren Nummern sind durch die relativ längeren Belichtungspausen zu sehr geschwächt. Wenn man aber statt einer Scala der Expositionszeiten eine Scala der Intensitäten durch Schwächung des Lichtes in bestimmten Verhältnissen, wie z. B. beim Vogel'schen Papierscalen-Photometer oder Warnerke'schen Sensitometer herstellen würde, so würde dieselbe im gleichen Sinne von der genauen Scala der Expositionszeiten abweichen, wie die Scala des Scheiner'schen Sensitometers. Denn in Folge der früher nachgewiesenen Abweichungen vom Reciprocitätsgesetze wird eine Verringerung der Intensität eine geringere Schwärzung erzeugen, als eine Verkürzung der Expositionszeit im selben Verhältniss, und die höheren Nummern der Intensitätsscala würden wieder schwächer als die der genauen Zeitscala ausfallen.“

1) Hierbei sind die Lichtverluste durch schräges Auffallen des Lichtes an den entfernteren Plattenenden nicht berücksichtigt; sie sind gering (circa 0,2 Grad Scheiner).

Zur Prüfung dieser Frage und zur Feststellung der Beziehungen einerseits zwischen dem Effecte continuirlicher Beleuchtung photographischer Trockenplatten und andererseits der Wirkung intermittirender Beleuchtung im Scheiner'schen Sensitometer stellte Eder folgende Versuchsreihe an. Es wurden Belichtungen in Scheiner's Sensitometer bei 2 m und $^1/_3$ m Abstand und verschiedenen Belichtungszeiten gemacht und die Schwärzung der einzelnen Felder gemessen. In der folgenden Tabelle V sind die gleichen Lichtmengen entsprechenden Sensitometernummern (intermittirende Beleuchtung) in den horizontalen Reihen nebeneinander gestellt und mit der correspondirenden continuirlichen Lichtwirkung verglichen.

Tabelle V.[1])

Intermittirende Beleuchtung im Scheiner-Sensitometer				Licht-menge in Secunden-Meter-Kerzen	Continuirliche Beleuchtung durch dieselben Lichtmengen bei 1 m Lichtabstand mit Scheiner's Benzinkerze
1 m Lichtabstand, 1 Minute Belichtung		$^1/_3$ m Lichtabstand, 1 Minute Belichtung			
Sensito-meter-nummer	Schwärzung	Sensito-meter-nummer	Schwärzung		Schwärzung
		c	2,09	23,2	
		b	1,95	18,2	
		a	1,90	14,3	
		1	1,74	11,2	1,76
		2	1,55	8,8	
		3	1,42	6,9	
		4	1,23	5,4	1,24
		5	1,11	4,2	
		6	0,94	3,3	
c	0,86	7	0,83	2,6	0,88
		8	0,70	2,0	
		9	0,63	1,6	
1	0,56	10	0,54	1,3	0,62
		11	0,48	0,99	
		12	0,42	0,78	
4	0,40	13	0,36	0,61	0,42
		14	0,32	0,48	
		15	0,29	0,38	
7	0,29	16	0,27	0,30	0,32

1) In Tabelle V und VI sind diejenigen Sensitometernummern und continuirlichen Belichtungszeiten in den horizontalen Reihen nebeneinander gestellt, für welche die Rechnung gleichen Werth (gleiche Lichtmengen) ergibt. Die thatsächlich beobachteten Schwärzungen ergeben für continuirliches Licht Abweichungen von durchschnittlich 1 Grad Scheiner, höchstens 2 Grad Scheiner.

Tabelle VI.

Intermittirende Beleuchtung im Scheiner-Sensitometer								Lichtmenge in Secunden-Meter-Kerzen	Continuirliche Beleuchtung durch dieselbe Lichtmenge bei 1 m Lichtabstand mit Scheiner's Benzinkerze
1 m Lichtabstand, 1 Minute Belichtung		1 m Lichtabstand, 14 Min. 24 Sec. Belichtung		$^1/_3$ m Lichtabstand, 1 Minute Belichtung		$^1/_3$ m Lichtabstand, 14 Min. 24 Sec. Belichtung			
Sensitometernummer	Schwärzung	Sensitometernummer	Schwärzung	Sensitometernummer	Schwärzung	Sensitometernummer	Schwärzung		
				Erste Versuchsreihe					
		c	2,7					37,6	
		b	2,4					29,5	
		a	2,16	*c*	2,4			23,2	2,42
		1	1,94	*b*	2,20			18,2	
		2	1,76	*a*	1,94			14,3	
		3	1,60	1	1,75			11,2	1,76
		4	1,35	2	1,54			8,3	
		5	1,06	3	1,29			6,9	
		6	0,90	4	1,00			5,4	1,02
		7	0,75	5	0,87			4,2	
		8	0,57	6	0,70			3,3	
c	0,53	9	0,49	7	0,55			2,6	0,60
b	0,41	10	0,36	8	0,40			2,0	
a	0,32	11	0,29	9	0,31			1,6	
1	0,27	12	0,26	10	0,25			1,3	0,33
2	0,22	13	.	11	0,19			1,0	
3	0,18	14	.	12	.			0,8	
				Zweite Versuchsreihe					
						8	2,70	29,5	
				c	2,50	9	2,25	23,2	2,70
				b	2,16	10	1,91	18,2	
				a	1,83	11	1,65	14,3	
				1	1,70	12	1,45	11,2	1,80
				2	1,45	13	1,08	8,3	
				3	1,24	14	0,86	6,9	
				4	0,95	15	0,66	5,4	1,10
				5	0,75	16	0,52	4,2	
				6	0,56	17	0,35	3,3	
				7	0,41	18	0,30	2,6	0,57
				8	0,30	19	0,22	2,0	
				9	0,25	20	.	1,6	
				10	0,18	.	.	1,3	0,25

Aus den Zahlen in Tabelle V kann man die Abweichungen, welche bei der Sensitometrie mit continuirlichem Lichte und bei verschiedener Anwendung des Scheiner'schen Sensitometers (intermittirende Beleuchtung) entstehen, erkennen.

Wenn man dieselbe Lichtmenge bei constantem Lichtabstande dem Scheiner-Sensitometer zuführt, so geben die höheren Nummern (mit kleinen Belichtungsdauern und grossen Ruhepausen) etwas niedrigere Zahlen, als ihnen nach der Reciprocitätsregel zukommt; z. B. geben die hohen Nummern (an der Peripherie der rotirenden Scheibe gelegen) bei 14 Minuten langer Belichtung einen geringeren photographischen Effect (geringere Schwärzung), als die correspondirenden niederen Nummern bei 1 Minute langer Belichtung. Der hierbei auftretende Fehler (Abweichung nach der Reciprocitätsregel) beträgt nach meinen Messungen (siehe Tabellen) $^1/_2$ bis 1 Grad Scheiner; die für die verwendeten Plattensorten geltenden Correctionszahlen sind aus den Tabellen V und VI ersichtlich.

Es ist durch diese Versuche die Schwarzschild'sche Ansicht bestätigt, dass für die Praxis der Photographie sich am besten ein Mittelding zwischen Zeitscala und Intensitätsscala eigne, da man es hier weder mit constanten Intensitäten, noch constanten Expositionszeiten zu thun hat und z. B. hochempfindliche Platten bald für Momentaufnahmen heller Gegenstände, bald für Daueraufnahmen lichtschwacher Objecte sucht. Das Scheiner'sche Sensitometer wird daher gerade durch sein Hinneigen von der Zeitscala zur Intensitätsscala, das die intermittirende Belichtung bewirkt, im Allgemeinen für die Praxis geeignete Empfindlichkeitsangaben liefern.

V. Bestimmung des Schleiers photographischer Platten.

Unter „Schleier“ beim Entwickeln photographischer Platten versteht man die Silberreduction, welche die nicht belichtete Schicht photographischer Platten beim Behandeln mit Entwicklersubstanzen erleidet. „Schleierlose“ Platten bleiben während der normalen Dauer der Entwicklung (z. B. 5 bis 10 Minuten) an den unbelichteten Stellen vollkommen intact. Ein geringer Schleier, welchen die hochempfindlichen Bromsilber-Gelatineplatten des Handels fast immer aufweisen, gilt in der Praxis mit Recht als vollkommen unschädlich. Starke Schleier aber sind unzulässig und schädigen die Qualität der Negative.

Um einen Maassstab für die ziffernmässige Bestimmung der Stärke des Schleiers zu gewinnen, bestimmte Eder mittels des Mikrophotometers die Opacität (Schwärzung) von unschädlichen geringen Schleiern und

mehr oder weniger starken Schleiern. Eine vollständig schleierlose Platte zeigt die Schwärzung = 0.

Nach diesen Messungen ist ein Schleier, welcher die Schwärzung 0,1 aufweist (durchschnittlich ganz unschädlich in der Praxis) als sehr gering zu bezeichnen. Auch Schleier von der Schwärzung = 0,2 ist noch nicht störend und die Platten können immer noch als genügend klar arbeitend bezeichnet werden, während Platten mit einer grösseren Schwärzung als 0,3 schon als mittelmässig schleierig zu bezeichnen wären und Schwärzungen von 0,6 und 0,7 schon sehr starke Schleier repräsentiren, welche die Copirdauer, sowie die Gradation der Negative schon stark beeinflussen.

Die Schleierbildung ist nicht nur von der Art der photographischen Bromsilberschicht abhängig, sondern ist auch eine Function der Art des Entwicklers, der Zeitdauer seiner Wirkung und der Temperatur.

Zum Beispiel gab eine gute Handelssorte einer für Porträtaufnahmen beliebten rapiden Trockenplatte, welche der Praktiker als „ein wenig schleierig“ bezeichnen würde, folgende Messungsergebnisse des Schleiers: Eisenoxalat nach 3 Minuten langer Einwirkung erzeugte Schleier mit der Schwärzung 0,13, nach 5 Minuten 0,22, nach 10 Minuten 0,25 bei einer Temperatur von 17 bis 18 Grad C. — Adurol (Brom- oder Chlorhydrochinon) gab nach 1 Minute den Schleier (Schwärzung) = 0,13, nach 2 Minuten 0,25, nach 4 Minuten 0,3, nach 5 Minuten 0,4 bis 0,5. — Hydrochinon (mit Pottasche, siehe das Gutachten in der Photographischen Correspondenz, 1899, S. 465 u. s. f.) gab in äquivalenter Zusammensetzung nach 2 Minuten den Schleier 0,12, nach 4 Minuten den Schleier 0,4, nach 5 Minuten den Schleier 0,6 und nach 8 Minuten 0,9.

Es lassen sich auf Grund dieser Angaben charakteristische Schleiercurven mit Berücksichtigung der Temperatur und Entwicklungsdauer construiren (siehe unten). (Eder, Phot. Corresp. 1899. S. 529; Andresen, Phot. Corresp. Novemberheft 1899.)

VI. Construction der charakteristischen Curve oder Schwärzungscurve.

Um die Beziehungen zwischen Belichtungszeiten, respective Lichtmengen und der hierdurch bedingten Reduction photographischer Platten im Entwickler übersichtlich auszudrücken, wird am besten der Weg der graphischen Darstellung eingeschlagen, und zwar in der von Hurter und Driffield angegebenen Art und Weise. Man ertheilt einer photographischen Platte mit der Normallampe eine Reihe verschieden starker Belichtungen, wobei die successive einwirkenden Lichtintensitäten eine

geometrische Reihe bilden, und trägt in ein Coordinatennetz die Logarithmen dieser Intensitäten (respective der Lichtmengen) als Abscissen, die entsprechenden Schwärzungszahlen (Logarithmen der Undurchlässigkeit der Silberschichten gegen Licht = dem numerischen Werth der Extinction s. S. 220) als Ordinaten ein und verbindet die gefundenen Punkte durch eine Curve. Die so erhaltene Curve nennt man „charakteristische Curve“ oder „Schwärzungscurve“ einer photographischen Platte. Das steilere oder mässigere Ansteigen dieser Curve repräsentirt die „Gradation“ der Platte.

Das vorhin erläuterte Sensitometersystem gestattet ebenso bequem als präcise die Construction der Schwärzungscurve, wenn man das Coordinatennetz Tafeln I—IX[1]) benutzt. Als Abscissen sind die Grade des Scheiner'schen Sensitometers eingetragen beim Benzinkerzenabstand 1 m und 1 Minute Exposition im Scheiner'schen Sensitometer, ferner bei $^{1}/_{2,94}$ m Lichtabstand und 1 Minute lange, sowie 14 Minuten 24 Secunden dauernde Belichtung. In der Regel findet man mit einer Belichtung von 1 Minute bei $^{1}/_{2,94}$ m Lichtabstand vollkommen das Auslangen. Man misst die Schwärzung der Felder Nr. *c*, *b*, *a*, 1 bis 20, und trägt an den bezeichneten Stellen die ermittelten Schwärzungszahlen als Ordinaten auf.

Auf diese Weise ist z. B. in Tafel I dargestellt, wie eine Bromsilber-Gelatine-Trockenplatte des Handels (Schattera-Platte) nach 3 bis 10 Minuten langer Entwicklung im Eisenoxalat-Entwickler progressiv geschwärzt wird. Ganz ähnlich verhielten sich Schleussner-Platten.

Man ersieht aus dem Beginne der Curven, dass die Plattensorte, deren Schwärzungscurve in Tafel I dargestellt ist, sich etwas schleierig entwickelt, während z. B. die in Tafel II und III gezeichnete Curve auf grosse Klarheit (Schleierlosigkeit) der Schichte deutet.

Tafel IV zeigt das Verhalten einer guten Bromsilber-Plattensorte des Handels, welche mit Hydrochinon-Pottasche-Entwickler[2]) hervorgerufen war. Es ist eine Erfahrungsthatsache, dass dieser Entwickler viel mehr zu Schleier neigt, als z. B. Oxalat-Entwickler. Schon bei 4 Minuten langer Entwicklung war bei meiner Versuchsplatte der Schleier

1) In diesen, vorliegender Abhandlung beigegebenen Tafeln wurde wegen des Platzersparnisses mit Sensitometernummer 12 (links) begonnen; bei meinem Original-Coordinatennetz ist mit 20 Grad Scheiner bei 1 m Abstand (im Nullpunkte des Coordinatennetzes) begonnen worden.

2) Hydrochinon-Pottasche wurde hergestellt durch Lösen von a) 10 g Hydrochinon, 40 g Natriumsulfit, 400 ccm Wasser; b) 20 g Pottasche und 200 ccm Wasser. Man mischt gleiche Theile der Lösungen a und b (Eder's Recepte und Tabellen für Photographie und Reproductionstechnik, welche an der K. K. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angewendet werden. 1896. S. 12).

merklich, nach 10 Minuten aber schon sehr stark. Die vollausgezogenen Curven (Tafel IV) repräsentiren die gemessenen Schwärzungen inclusive Schleier.

Da der Schleier die ganze Platte gleichmässig bedeckt, so muss berücksichtigt werden, dass diese Schwärzung jedes Sensitometerfeldes in einem gewissen Verhältnisse durch die Schwärzung des Hintergrundes (Schleier) beeinflusst wird. Sei die Schwärzung des Schleiers $= s'$ und jene eines Sensitometerfeldes s'', so muss man die Ordinate s'' um s' vermindern und erhält dann die Schwärzungscurve exclusive Schleier. Dies ist in Tafel IV durch die gestrichelten Curven gezeigt.

Es geht daraus hervor, dass die exclusive Schleier construirten Schwärzungscurven naturgemäss nicht parallel den inclusive Schleier ermittelten Schwärzungscurven verlaufen, wenn man Parallelcurven solche nennt, die in der ihnen senkrechten Richtung überall gleichen Abstand haben. Ferner geht unmittelbar hervor, dass bei gleichmässiger Entfernung einer homogenen Silberschicht (Wegschaffung durch chemische oder mechanische Mittel) von der gesammten photographischen Matrize eine Schwärzungscurve resultiren müsste, welche keineswegs parallelen Verlauf zeigt.

Da der Verlauf der Schwärzungscurve bei progressiver Belichtung die Gradation (Verlauf der Schwärzung von Licht gegen Schatten) einer photographischen Platte bezeichnet, so ist bei schleierigen Platten die Construction dieser Curve sowohl inclusive, als auch exclusive Schleier empfehlenswerth.

Tafel V zeigt die Schwärzungscurven von Adurol-Entwickler (Adurol-Pottasche); die Versuche wurden an genau derselben Plattensorte, wie jene mit Hydrochinon, angestellt. Die voll ausgezogenen Linien zeigen die Schwärzung inclusive, die punktirten aber exclusive Schleier bei verschiedenen Entwicklungszeiten.

Nasse Jodbrom-Collodionplatten mit saurer Eisenvitriol-Hervorrufung zeigten bei Benzinlicht den Schwellenwerth von circa 15 Secunden-Meter-Kerzen, Eosin-Bromsilber-Collodion mit alkalischer Entwicklung (Albert'sche Emulsion) aber circa 4 Secunden-Meter-Kerzen. Die drei sich kreuzenden Curvensysteme Tafel X repräsentiren die Schwärzungscurve des nassen Jodbrom-Collodion mit verschieden langer Entwicklungsdauer; die beiden links liegenden, stark gekrümmten Curven zeigen den etwas unregelmässigen Gang der Eosin-Bromsilber-Collodion-Emulsion in verschieden dick gegossenen Schichten.

Die Schwärzungscurve photographischer Platten besteht aus drei deutlich unterscheidbaren Theilen:

1. Das untere, anfangs stark gekrümmte und dann allmählich der Horizontalen sich nähernde Stück repräsentirt die Periode der kurzen Belichtungen oder die Periode der Unterexposition. In dieser Periode erfolgt bei Bromsilber-Gelatineplatten mit Hervorrufung (als Normal-Entwickler dient Eisenoxalat) die Schwärzung annähernd proportional der einwirkenden Lichtmenge.[1])

2. Das nahezu geradlinige Mittelstück der Schwärzungscurven entspricht im Allgemeinen der Periode der richtigen Exposition oder correcten Aufnahmezeit. In dieser Periode ist die Schwärzungszunahme der Bromsilberplatten im Entwickler annähernd proportional der Zunahme des Logarithmus der einwirkenden Lichtmenge.

3. Das obere gekrümmte Ende der Curve stellt die Periode der Ueberexposition vor, bei welcher weitere Lichtwirkung keine merkliche Zunahme der photographischen Schwärzung herbeiführt,[2]) was namentlich auf unserer Curve der Collodionplatte sichtbar ist, während bei den anderen Platten dieses Stück nicht gezeichnet wurde.

Bei den Bromsilber-Gelatineplatten mittlerer Empfindlichkeit tritt nach Eder's Beobachtungen die Periode der Unterexposition zwischen 0,1 und beiläufig 1 bis 3 Secunden-Meter-Kerzen und darüber ein.

Dann kommt ein annähernd gerades Stück der Curve (Periode der normalen Exposition), welche bis 20 Secunden-Meter-Kerzen sich erstreckt; dann biegt sich die Curve (nähert sich der Periode der Ueberexposition). Diese Zahlen sollen nur als Beispiel gelten, haben aber keine absolute Gültigkeit, weil sie mit der Entwicklungsart schwanken.

Die nachfolgende Tabelle VII gibt einige Messungsbefunde bei einer gangbaren englischen (*A*) und österreichischen (*B*) Bromsilber-Gelatineplatte und der Periode der Unterexposition und normalen Belichtung.

Setzt man die Schwärzung bei Nr. 10 als Einheit und berechnet daraus die Schwärzungen der anderen Nummern proportional der einwirkenden Lichtmenge, so ergibt sich:

1. dass die geringen Schwärzungen (an den Stellen geringster Lichtwirkung) so ziemlich im geraden Verhältnisse mit der einwirkenden Lichtmenge wachsen (Periode der sehr kurzen Belichtung, sogenannte Unterexposition).

---

1) Zuerst angegeben von Hurter und Driffield (Eder's Jahrbuch für Phot. 1893. S. 20.

2) Daran schliesst sich die Periode der Solarisation (s. Eder's Handbuch, Bd. II, 2. Aufl., S. 72), auf welche an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll.

Tabelle VII.

Bromsilber-Gelatineplatten. (Belichtet im Scheiner-Sensitometer bei $^1/_3$ m Kerzenabstand durch 1 Minute. 5 Minuten lang im Eisenoxalat-Entwickler entwickelt).

Sensito-meter-Nr.	Secunden-Meter-Kerzen	Relative Lichtmenge	Beobachtete Schwärzung	Schwärzung berechnet proportional der Lichtmenge		Schwärzung berechnet proportional dem Logarithmus der Lichtmenge[1]	
Erste Versuchsreihe							
13	0,61	48	0,09	0,13		0,12	Weich arbeitende Edward's Platte
12	0,78	62	0,13	0,17		0,19	
11	0,99	79	0,20	0,22		0,26	
10	1,26	100	0,28	0,28[2]		0,33	
9	1,60	127	0,35	0,36		0,41	
8	2,05	162	0,47	0,45		0,48	
7	2,61	207	0,55	0,58		0,55	
6	3,3	264	0,69	0,74	von da ab nicht übereinstimmend	0,62	
5	4,2	336	0,77	0,94		0,69	
4	5,4	428	0,81	1,20		0,76	
3	6,9	545	0,89	.		0,84	
2	8,3	695	0,92	.		0,91	
1	11,2	886	0,95	.		0,98	
a	14,3	1130	1,00	.		1,04	
b	18,2	1440	1,06	.		1,11	
c	23,2	1830	1,10	.		1,19	
Zweite Versuchsreihe							
14	0,48	38	0,10	0,10		.	Kräftig und contrastreich arbeitende Platte
13	0,61	48	0,11	0,13		.	
12	0,78	62	0,16	0,17		.	
11	0,99	79	0,20	0,22		0,17	
10	1,20	100	0,28	0,28[2]		0,26	
9	1,60	127	0,32	0,36		0,36	
8	2,05	162	0,47	0,45		0,45	
7	2,61	207	0,52	0,58		0,55	
6	3,3	264	0,60	0,74		0,64	
5	4,2	336	0,77	0,94	von da ab nicht übereinstimmend	0,73	
4	5,4	428	0,85	1,20		0,83	
3	6,9	545	0,95	.		0,92	
2	8,3	695	1,04	.		1,02	
1	11,2	886	1,10	.		1,11	
a	14,3	1130	1,19	.		1,21	
b	18,2	1440	1,25	.		1,30	
c	23,2	1830	1,36	.		1,39	

1) Berechnet nach den Formeln: Schwärzung $= 0{,}68 \log K + 0{,}26$ (1. Reihe),
Schwärzung $= 0{,}89 \log K + 0{,}17$ (2. Reihe),
wobei K die Secunden-Meter-Kerzen bedeutet. Die Constanten sind so gewählt, dass die Schwärzungen für ein möglichst grosses Stück der Schwärzungscurven angenähert dargestellt werden.

2) Als Ausgangspunkt für die Berechnung der proportionalen Schwärzung gewählt.

2. An den Stellen stärkerer Lichtwirkung, d. i. bei den stärker geschwärzten Nummern des Sensitometers, wächst die Schwärzung der Bromsilberplatten im Entwickler annähernd proportional dem Logarithmus der einwirkenden Lichtmenge (Periode der richtigen Exposition). Bei sogenannten weich (zart) arbeitenden Trockenplatten ist dabei der Proportionalitätsfactor klein, bei hart, kräftig und contrastreich arbeitenden Platten ist er grösser, die Curve steigt steiler auf. Dies geht aus den in Tabelle VII mitgetheilten Opacitätsmessungen klar hervor.

Es gibt Plattensorten, welche ziemlich lange sich in der Periode der Unterexposition bewegen.

Diese werden mit verlängerter Belichtung nur sehr langsam die im photographischen Negativprocess nöthige Schwärzung erlangen. Solche Platten geben bei kurzen Belichtungen nur dünne, flaue Negative. Die hohe Sensitometerempfindlichkeit entspricht in diesem Falle keineswegs einer guten Lichtempfindlichkeit bei der Herstellung photographischer Halbtonbilder in der Camera. Diese Eigenthümlichkeit verschiedener Sorten von photographischer Gelatine-Emulsion hängt in erster Linie von der molecularen Form des Bromsilbers (dem Reifezustand) ab und steht auch in Beziehung zu seinem Verhalten gegen das Spectrum; alle Formen von Bromsilber oder Jodbromsilber, welche in Eder's Abhandlung: „Ueber das Verhalten der Silberhaloidverbindungen gegen das Sonnenspectrum“ (Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1884, auch dieses Handbuch Bd. III) durch flachgezeichnete, wenig ansteigende Curven der Spectralwirkung (Sonnenspectrum) gekennzeichnet wurden, weichen auch stark von der normalen Schwärzungscurve ab; sie haben die Tendenz, im Stadium der Unterexposition zu bleiben, trotzdem ihr Schwellenwerth klein oder das, was man gewöhnlich als „Lichtempfindlichkeit“ bezeichnet, ziemlich gross ist.

VII. Hurter und Driffield's Methode der Bestimmung der „Inertia“.

Hurter und Driffield leiten die Empfindlichkeit der Platte aus der Schwärzungscurve ab. Sie führen das gerade Stücke der Curve nach unten fort, bis es die untere Scala, welche die wirkenden Secunden-Meter-Kerzen angegeben enthält, schneidet. Die Zahl, welche man in diesem Schnittpunkt abliest, wird „Inertia“ [1]) (Trägheit, Beharrungsvermögen) genannt.

---

1) Hurter und Driffield construirten einen Aktinograph (Apparat zur Bestimmung der Expositionszeit) mit gewissen Constanten und Berücksichtigung von

Die Inertia kann mit Hilfe des Scheiner-Photometers und des Coordinatennetzes unter Benützung der Tabelle I leicht bestimmt werden.

Objectivblenden, Plattenempfindlichkeit, Helligkeit des Tageslichtes etc. Diese empirische „aktinographische Zahl" zu ihrem Aktinographen finden Hurter und Drieffield, indem sie mit der Inertia-Zahl in 35 dividiren. Also ergeben z. B. Rapidplatten von der Inertia 0,7 den Werth 35 : 0,7 = 50 als aktinographische Zahl (vergl. Rae, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 58).

Die aktinographische Zahl wird in Phot. News. 1896. 463, auf das Warnerke'sche Sensitometer (s. Eder's Handbuch der Phot. und Reprod. Bd. I. 1. Hälfte. S. 429. 2. Aufl.) bezogen. Eder's Untersuchungen ermöglichen die Reduction der Warnerke'schen Grade auf Grade des Scheiner'schen Sensitometers (s. Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 44), soweit überhaupt bei der Verschiedenheit der Principien diese Arten der Sensitometerreductionen möglich sind. Leider sind die Scalen des Warnerke-Sensitometers durch Fabrikationsungenauigkeit ungleichartig. In folgender Tabelle sind Warnerke-Scalen von mittlerer Transparenz einbezogen. Die englischen Trockenplattenfabrikanten benützen, wie Eder durch Parallelversuche feststellte, Warnerke-Sensitometer, welche mit den stärker transparenten käuflichen Scalen dieser Art ausgestattet sind, so dass man eine um circa 3 bis 4 Grad Warnerke höhere Sensitometeranzeige enthält; z. B. zeigen die extrarapiden Films der Eastman-Comp. in London 15 bis 16 Grad Scheiner, was bei Eder's Warnerke-Sensitometer circa 25 Grad Warnerke entspricht, während sie an dem von der Eastman-Comp. verwendeten Sensitometer 30 Grad Warnerke zeigen. — Um annähernde Reductionstabellen der Empfindlichkeitsangabe nach aktinographischen Zahlen auf Scheiner- und Warnerke-Grade in der erwähnten Grenze zu ermöglichen, dient folgende Tabelle:

Tabellle VIII.

Scheiner-Grade	Hurter u. Driffield's aktinographische Zahl	Warnerke-Grade	
		Scalen mittlerer Transparenz	Scalen grösserer Transparenz
c	3,2	8	11
b	4,0	9	12
a	5,0	10	13
1	6,5	11	14
2	8	12	15
3	10	13	16
4	13	14	17
5	16	15	18
6	20	16	19
7	26	17	20
8	32	18	21
9	40	19	22
10	52	20	23
11	60	21	24
12	80	22	25—26
13	100	23	26—27
14	130	24	27—28
15	160	25	28—29
16	200	26	29—30
17	260	27	30—31
18	320	28	31—32

Sie ist (nach Eder) z. B. bei gewöhnlichen Bromsilber-Gelatineplatten des Handels 0,7, bei unempfindlichen 1,5 bis 2 Secunden-Meter-Kerzen, jedoch ergaben sich bei der Bestimmung der Inertia grosse Schwankungen und Unsicherheiten.

Diese Unsicherheit ist befremdend, denn auf die Bestimmung der Inertia legen Hurter und Driffield den grössten Werth; sie geben an, dass der Schnittpunkt der Verlängerung des geraden Theiles der Schwärzungscurve mit der Abscisse (Logarithmus der Lichtmenge) constant sei und praktisch unabhängig von der Länge der Entwicklungsdauer; nach Hurter und Driffield soll der geradlinige Theil der Curve, welche Neigung er auch immer gemäss der variabeln Entwicklungszeit haben mag, in seiner Verlängerung die Abscisse im selben Punkte schneiden.

Die Experimente, welche Hurter und Driffield (a. a. O.) beschrieben, scheinen diese Ansicht zu bestätigen. Nach Eder's Versuchen ist die Lage der Inertia aber keineswegs constant,[1]) wenn man die Entwicklungsdauer innerhalb der in der praktischen Photographie üblichen Grenze von 3 bis 10 Minuten variirt. Dies ergibt sich aus der Besichtigung der in beigegebenen Tafeln reproducirten Schwärzungscurven unmittelbar und kann an denselben leicht ausconstruirt werden.

Da die Inertia nicht nur bei geänderter Entwicklungszeit, sondern auch bei anderen Temperaturen eine variable Grösse ist, so kann man der Eruirung derselben nicht jene Bedeutung für die Sensitometrie zuerkennen, welche ihr Hurter und Driffield zuschreiben.

VIII. Die Entwicklungsconstante.

Die Schwärzungscurve wird von Hurter und Driffield auch benützt, um zu bestimmen, wie lange man eine Bromsilberplatte entwickeln muss, um eine bestimmte Neigung des geraden Theiles der Schwärzungscurve zu erzielen.

Die Neigungswinkel (α) des geraden Stückes der Schwärzungscurve zur Abscisse bestimmt die Gradation der Platte. Bei correcter Wiedergabe des Helligkeitswerthes bei einer Halbtonphotographie ist $\alpha = 45$ Grad oder $\tan g \alpha = 1$, die Schwärzung wächst für jeden Scheiner-Grad um log 1,27 = 0,105 (vergl. S. 39).

1) Die Abweichung von Eder's Befund von jenem Hurter und Driffield's dürfte darin liegen, dass Hurter und Driffield's Methode zur Bestimmung der Schwärzungscurve weniger genau als die von ersterem eingeschlagene Methode ist, somit die existirenden Abweichungen von Hurter und Driffield nicht bemerkt wurden.

Die Tangente des Neigungswinkels nennen Hurter und Driffield „Entwicklungsconstante" oder „Entwicklungsfactor". Ist dieselbe grösser als 1, so sind die Contraste gesteigert, d. h. die Platte arbeitet härter. Auf diese Weise kann man die Gradation schätzen und es genügt die graphische Construction zur Ermittlung des Entwicklungsfactors.

Kennt man diese Constante (den Entwicklungsfactor) für eine Entwicklungszeit, so kann man mittels einer Näherungsformel Hurter und Driffield's[1]) annähernd die Zeit bestimmen, welche zur Erreichung einer anderen Constante nöthig ist.[2]) Wir wollen hier zunächst von dieser Anwendung des Entwicklerfactors absehen und erwähnen bloss seine Bestimmungsmethode, weil sie in englischen Fachkreisen bei Begutachtung von Plattensorten mitunter angegeben wird.

IX. Vollständige Empfindlichkeitsbestimmung einer photographischen Platte.

Die vorhin geschilderten Methoden liefern alle Daten, welche zur vollständigen Empfindlichkeitsbestimmung nach Schwarzschild's Vorschlag[3]) erforderlich sind. Man muss zunächst die Schwärzungscurve bestimmen; ferner muss man die Abweichungen vom Reciprocitätsgesetze für die betreffende Plattensorte bestimmen, indem man ermittelt, bei welchen Expositionszeiten zwei verschieden helle Lichtquellen von bekanntem Helligkeitsverhältnisse auf der Platte gleiche Schwärzungen hervorbringen (Bestimmung des Exponenten p aus der auf S. 228 erwähnten Formel $\lambda = i \cdot t^p$).

Um zu jeder Lichtintensität i_0 die zugehörige Zeit, welche zur Erzeugung einer bestimmten Schwärzung erforderlich ist, und umgekehrt berechnen zu können, bedarf man der Kenntniss der Abscisse σ_0 der betreffenden Schwärzung in der Schwärzungscurve und des Exponenten p.

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 21 und 1899. S. 194. Vergl. auch Eder's Ausf. Handbuch d. Phot. Bd. II (2. Aufl.) S. 5.

2) Hurter und Driffield führen an, dass das photographische Bromsilberbild im Allgemeinen bei langandauernder Entwicklung einer oberen Dichtigkeitsgrenze (Maximalschwärzung) zustrebt. Das Gesetz über den Zusammenhang der verschiedenen Schwärzungen und der Länge der Entwicklungszeit (t) wurde von Hurter und Driffield durch die Formel

$$D_f = D\,(1 - a^t)$$

ausgedrückt, worin D_f die Schwärzung nach einer f Minuten langen Entwicklung, D die mögliche Maximalschwärzung und a eine Constante bezeichnet, welche für die von den Genannten benützten englischen Bromsilber-Gelatineplatten den Zahlenwerth 0,9015 hatte (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 194).

3) Phot. Corresp. 1899. S. 399.

Sind beide bekannt, so lassen sich beide Aufgaben lösen durch die Schwarzschild'schen Formeln

$$\log t_0 = \sigma_0 - \frac{1}{p} \cdot \log i_0$$

und

$$\log i_0 = p \cdot \sigma_0 - p \cdot \log t_0.$$

Hierbei ist angenommen, dass die Wirkungsweise des Entwicklers eine genau bekannte und keinen Schwankungen unterworfene ist.

Würden alle Bromsilberplattensorten sich beim Hervorrufungsprocess gleichmässig verhalten, so wäre die Aufgabe mit einer Hervorrufungsart (z. B. einem normalen Eisenoxalat-Entwickler bei 18 Grad C. und bestimmter Entwicklungsdauer, z. B. 5 Minuten), zu lösen und in der That wird dieser Vorgang von Hurter und Driffield empfohlen.

Leider entwickeln sich aber die Bromsilber-Gelatineplatten selbst in einem und demselben Entwickler verschieden rasch, was von der Härte der Gelatineschicht (Qualität der Gelatine, Gehalt an Alaun, Grad des Austrocknens beim Aufbewahren), sowie dem Zustande des Bromsilbers abhängt. Man erreicht bei manchen Platten nach 7 Minuten langer Entwicklung genau dieselbe Schwärzungscurve und Empfindlichkeit, wie bei anderen Platten in 5 Minuten. Deshalb erscheint es erforderlich, dass bei der Prüfung der Platten mindestens vier Entwicklungszeiten versucht werden, z. B. $2\frac{1}{2}$, 5, $7\frac{1}{2}$ und 10 Minuten; die dazugehörigen Schwärzungscurven sind zu construiren.

X. Untersuchung von Verstärkungs- und Abschwächungsmethoden photographischer Schichten auf Grund mikrophotometrischer Messungen.

Durch Anlagerung von Niederschlägen auf die Silberschicht der Negative können mittels chemischer Doppelzersetzungen Verstärkungen erzielt werden; z. B. bewirkt Quecksilberbromid folgende Reaction mit dem Silberbilde

$$HgBr_2 + Ag = AgBr + HgBr,$$

wobei die Bildschicht gebleicht wird.[1]) Behandelt man sie mit Natriumsulfit,[2]) so entsteht metallisches, grauschwarzes Quecksilber und ein Theil des Bromsilbers wird gelöst; der Schlusseffect ist eine mässige Verstärkung. Ausgiebiger ist die Schwärzung mit Ammoniak[3]) (Bildung schwarzer Mercurammonium-Verbindungen), am ausgiebigsten die Total-

1) Quecksilberverstärker: 100 Th. Wasser, 2 Th. Bromkalium, 2 Th. Quecksilberchlorid.

2) Lösen von 1 Th. neutralem krystallisirten Natriumsulfit in 10 Th. Wasser.

3) Ammoniak verdünnt mit 10 bis 20 Th. Wasser.

reduction mit starken Reductionsmitteln (z. B. Diamidophenol [Amidol] und Natriumsulfit[1]).

Tabelle IX gibt die Uebersicht der Wirkungsweise dieser Verstärker.

Tabelle IX.

Sensitometerzahlen 1/3 m Lichtabstand	Opacität einer Bromsilber-Gelatineplatte vor und nach dem Verstärken, respective Abschwächen						
	Opacität der unverstärkten Platte	mit Quecksilberbromid wenig verstärkt, mit Natriumsulfit geschwächt	mit Quecksilber völlig verstärkt: mit Natriumsulfit geschwärzt	mit Quecksilber völlig verstärkt: mit Ammoniak geschwärzt	mit Quecksilber völlig verstärkt: mit Amidol-Entwickler geschwärzt	mit Ferridcyankalium und Fixirnatron normal abgeschwächt	mit Ferridcyankalium und Fixirnatron stark abgeschwächt
11	—	—	0,16	0,15	0,22	—	—
10	0,15	0,2	0,19	0,22	0,27	—	—
9	0,21	0,24	0,27	0,33	0,35	0,13	—
8	0,27	0,35	0,42	0,52	0,47	0,18	—
7	0,38	0,55	0,59	0,71	0,65	0,29	0,17
6	0,51	0,78	0,79	0,90	0,83	0,36	0,23
5	0,66	0,95	1,02	1,30	1,01	0,53	0,38
4	0,81	1,25	1,31	1,56	1,26	0,70	0,50
3	0,91	1,50	1,61	1,92	1,57	0,85	0,60
2	1,05	1,70	1,38	2,35	1,84	1,00	0,75
1	1,19	1,91	2,25	3,00	2,12	1,15	0,85
a	1,43	2,12	2,70	ganz undurchsichtig	2,60	1,30	0,96
b	1,55	2,30	3,00		3,00	1,37	1,06
c	1,65	2,70	total undurchsichtig		undurchsichtig	1,47	1,20

Die Schwärzungscurve vor und nach der Verstärkung (Tafel VI) geben ein völlig klares Bild dieser Phänomene.

Die voll ausgezogene Curve Tafel VI (1) zeigt die Gradation der ursprünglich benutzten unverstärkten Bromsilberplatten. Curve 2 und 3 zeigt den Effect der Quecksilber-Natriumsulfit-Verstärkung. Die Curve steigt steiler an, der Entwicklungsfactor (tang α s. S. 242) wächst, die Platte zeichnet mit gesteigertem Contraste. Noch etwas mehr ist das bei Ammoniakschwärzung der Fall; in beiden Fällen werden die zartesten Bildstellen weniger verstärkt, als die dichten Stellen. Merklich günstiger in dieser letzteren Beziehung wirkt die Schwärzung der durch Quecksilberbromid gebleichten Platte mit dem Amidol-Entwickler; die Wirkung

1) 500 Th. Wasser, 20 g Natriumsulfit, 2 g Amidol (= salzs. Diamidophenol).

kommt zwar der Natriumsulfitschwärzung nahe, aber die zarten Bildstellen kommen besser zur Geltung.

Ferner verglich Eder in einer anderen Abhandlung (Phot. Corresp. 1900) die Wirkung des Verstärkens mit Quecksilberbromid (1 Th. Quecksilberchlorid, 1 Th. Bromkalium und 50 Th. Wasser) und darauffolgende Schwärzung mit Natriumsulfit; die Verstärkung mit Quecksilberchlorid (ohne Bromkalium) mit Natriumsulfitschwärzung; die Lumière'sche Verstärkung mit Quecksilberjod und darauffolgende Behandlung mit Pyrogallol-Entwickler und der Agfa-Verstärker (Quecksilberrhodanid) der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation.

Folgende Tabelle gibt die Schwärzungszahlen der verstärkten Plattenstreifen.

Tabelle X.

Bestimmung der Schwärzung von Trockenplatten in verschiedenen Verstärkern.

Belichtung der Platte in Secunden-Meter-Kerzen	Schwärzung des Original-negatives (unverstärkt)	Verstärkung durch Quecksilber-chlorid und Natriumsulfit	Verstärkung durch Queck-silberchlorid + Brom-kalium und Behandlung mit Natrium-sulfit	Lumière's Verstärkung mit Jod-quecksilber[1])	Andresen's Agfa-Ver-stärker mit Quecksilber-rhodanid
1,0	0,36	0,32	0.33	0,37	0,37
1,26	0,41	0,35	0,39	0,43	0,43
1,60	0,47	0,40	0,45	0,52	0,55
2,05	0,51	0,45	0.57	0,63	0,72
2,61	0,64	0,57	0,71	0,75	0,90
3,3	0,73	0.68	0,87	0,93	1,10
4,2	0,80	0,77	1,07	1,18	1,31
5,4	0,87	0,87	1,27	1,40	1,50
6,9	0,97	0.97	1,47	1,65	1,70
8,8	1,07	1,09	1,69	1,89	1,85
11,2	1,18	1,20	1,85	2,03	1,94
14,3	1,32	1,34	1,98	2,15	2,00
18,2	1,41	1,47	2,07	2,27	2,19
23,2	1,48	1,55	2,12	2,33	2,28

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die Verstärkung mit Quecksilberchlorid und Sulfit sehr wenig ausgiebig ist; Quecksilberbromid (Gemisch von Quecksilberchlorid und Sulfit) gibt viel stärkere Deckung; beide Arten der Verstärkung aber bewirken Verlust der Deckung in den zartesten Schatten, offenbar infolge auflösender Wirkung von Natrium-

1) Nach Abzug eines geringen Schleiers.

sulfit auf Chlor- und Ammoniaksilber; die Jodquecksilber-Verstärkung ist die ausgiebigste, aber der Agfa-Verstärker erreicht dieselbe nahezu.

In ähnlicher Weise stellte Eder auch die Wirkung der gebräuchlichen Abschwächer fest. Tafel VII zeigt die Schwächung durch das Gemisch von Ferridcyankalium und Fixirnatron bei geringerer und stärkerer Concentration. Es geht daraus hervor, dass hierbei die zarten Bildstellen weggeätzt werden und verloren gehen; die übrigbleibenden Bildtheile aber weisen fast dieselbe Gradation auf, wie die ursprüngliche Platte. Dies ist nur dadurch möglich, dass an den ganz dichten Stellen relativ etwas mehr Silber aufgelöst wird, als an den dünneren Bildstellen. Bei gleichartiger Auflösung (Abtragung) der Silberschichten müsste sich die Schwärzungscurve nach der Abschwächung asymptotisch stark nähern, was aber thatsächlich nicht der Fall ist. Diese Verhältnisse sind bisher unbekannt gewesen.

Das von Lumière zuerst als Abschwächer empfohlene Ammoniumpersulfat soll merkwürdigerweise die zarten Bildstellen schonen und nur die dichten Silberpartien auflösen. In der That geht dies aus den Curven, Tafel VI, klar hervor. Die Platten werden durch das Abschwächen weicher und zarter. Die dichten Stellen verflachen sich aber rasch und verlieren an Abstufung. Die Opacitätsmessungen (siehe folgende Tabelle XI) geben klaren Aufschluss.

Tabelle XI.

Wirkung des Ammoniumpersulfat-Abschwächers auf Emulsionsnegative.

Scheiner-Grade bei $^1/_3$ m Lichtabstand und 1 Minute Belichtung	Ursprüngliche Schwärzung der Schichte	Schwärzung nach kurzer Behandlung mit dreiprocentigem Persulfat	Schwächung nach dem Trocknen und nochmaligem Abschwächen der vorigen Platte
10	0,22	0,20	0,19
9	0,25	0,23	0,23
8	0,30	0,28	0,27
7	0,40	0,40	0,39
6	0,53	0,50	0,50
5	0,67	0,62	0,60
4	0,81	0,65	0,65
3	0,91	0,78	0,74
2	1,05	0,88	0,77
1	1,19	0,93	0,79
a	1,43	0,99	0,83
b	1,55	1,06	0,84
c	1,65	1,15	0,85

Diese Tabelle XI zeigt die ursprüngliche Dichte (Schwärzung) eines Streifens von Bromsilber-Gelatine, welcher im Sensitometer belichtet, entwickelt, fixirt und getrocknet wurde. Die dritte Colonne zeigt die Abnahme der Schwärzung in dreiprocentiger Ammoniumpersulfatlösung; es wird an den dünneren Stellen fast gar kein Silber gelöst; erst bei der Schwärzung 0,5 bis 0,7 beginnt stärkere Wirkung, welche bei den stärkeren Schwärzungen unverhältnissmässig stark auftritt. Bei den dichtesten Stellen (Nr. *a* bis *c*) sind bei längerer Einwirkung des Persulfates sogar die anfänglich sehr starken Schwärzungsunterschiede nahezu ganz zum Verschwinden gebracht und statt gut graduirten Abstufungen macht sich Monotonie in der Gradation geltend.

Tabelle XII.

Wirkung des Blutlaugensalz-Abschwächers auf ein stark schleieriges Negativ, dessen Schleier die Opacität 0,67 hatte.

Scheiner-Grade bei $^1/_3$ m Lichtabstand und 1 Minute Belichtung	Schwärzung der ursprünglichen schleierigen Platte	Schwärzung nach dem Abschwächen mit Ferridcyankalium und Fixirnatron bis zum Verschwinden des Schleiers	Differenz der Schwärzung vor und nach dem Abschwächen
19	0,75	—	—
18	0,77	—	—
17	0,80	—	—
16	0,83	0,23	0,60
15	0,85	0,29	0,56
14	0,88	0,34	0,54
13	1,00	0,37	0,63
12	1,05	0,46	0,59
11	1,22	0,60	0,62
10	1,36	0,73	0,63
9	1,60	0,87	0,53
8	1,83	1,00	0,83
7	1,99	1,16	0,83
6	2,20	1,36	0,84
5	2,6	1,57	1,03
4	3,0	1,76	1,24
3	undurchsichtig	1,89	—
2		2,10	—
1		2,30	—
a		2,60	—
b		3,00	—
c		undurchsichtig	

XI. Beseitigung des Schleiers durch Abschwächungsmittel.

Nach dem Gesagten ist unmittelbar klar, dass Persulfat zur Beseitigung des Schleiers von photographischen Platten nicht gut dienen kann, weil es die Gradation an den dichten Stellen zerstört, ohne den schwächeren, über die ganze Plattenfläche sich erstreckenden Schleier rechtzeitig zu zerstören.

Das Ferridcyankalium und Fixirnatron dagegen ist sehr geeignet. Es hinterlässt nach dem Wegbeizen des Schleiers ein Silberbild, welches eine genügend correcte Gradation aufweist.

Vorstehende Tabelle XII zeigt, dass der Ferridcyan-Abschwächer thatsächlich geeignet ist, übermässig dichte und schleierige Stellen eines photographischen Negatives so abzuschwächen, dass ein gut graduirtes Bild zum Vorschein kommt. Ferner ergibt sich die bisher unbekannt gewesene Thatsache, dass auch Ferridcyankalium an den dichtesten (schwärzesten) Stellen des Silberbildes verhältnissmässig etwas mehr Silber auflöst, als an den dünneren Stellen; eine schleierige Platte wird demzufolge nach dem Abschwächen grössere Weichheit aufweisen.

XII. Einfluss der Temperatur des Eisenoxalat-Entwicklers auf die Schwärzungscurve.

Der Eisenoxalat-Entwickler, welcher als Normalentwickler für Bromsilber-Gelatineplatten verwendet wird, hängt in seiner Wirkung (wie alle Entwicklersubstanzen) von der Temperatur ab. In der Regel benützt man ihn bei einer Normaltemperatur von 18 Grad C.

Die Abweichungen der Wirkung mit steigender und sinkender Temperatur sind bisher noch niemals an der Hand von Schwärzungsmessungen studirt worden. Der Effect des Entwicklers hängt selbstverständlich von der Plattensorte ab; Eder studirte sie an Platten von Schleussner (Frankfurt am Main), Schattera (Wien), welche sich in dieser Hinsicht analog verhalten. Von den umfassenden Messungen ist hier die complete Beobachtungsreihe für die ersteren mitgetheilt, da sie typisch sind. Die Schwellenwerthe waren bei:

0 Grad C.	$2^1/_2$ Minuten	3 Grad Scheiner,
	5 "	4 " "
	$7^1/_2$ "	7 " "
	10 "	9 " "
10 Grad C.	$2^1/_2$ Minuten	5 Grad Scheiner,
	5 "	6 " "
	$7^1/_2$ "	9 " "
	10 "	9 " "

18 Grad C.	$2\frac{1}{2}$ Minuten	7 Grad Scheiner,
	5 „	9 „ „
	$7\frac{1}{2}$ „	10 „ „
	10 „	11 „ „
25 Grad C.	$2\frac{1}{2}$ Minuten	7 Grad Scheiner,
	5 „	9 „ „
	$7\frac{1}{2}$ „	10 „ „
	10 „	11 „ „

Die vollständige Uebersicht der erhaltenen Schwärzungszahlen für Eisenoxalat-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen enthält Tab. XIII.

Mittels derselben Methode untersuchte Eder die Wirkung der isomeren Entwicklersubstanz Brenzcatechin, ferner Hydrochinon, sowie des Monobromhydrochinon, welches letztere als Adurol in den Handel kommt. Von diesen drei Substanzen wurden äquivalente Mengen zu Entwicklerflüssigkeiten gelöst[1]) (Tabelle XIV, XV, XVI).

Es ergibt sich daraus, dass beim Hydrochinon-Entwickler Temperatureinflüsse sich sehr stark bemerkbar machen; bei 0 Grad C. ist er sehr wenig wirksam, bei 25 Grad C. wirkt er übermässig und erzeugt ziemlich starken Schleier. Brenzcatechin wird von Temperatureinflüssen weniger tangirt, gibt aber immerhin kräftige, contrastreiche Negative. Ferner zeigen die Messungen, dass Monobromhydrochinon entschieden charakteristisch andere Entwicklungseigenschaften besitzt, als Hydrochinon, d. h. dass es rascher und kräftiger als letzteres entwickelt.

Pyrogallol (Tabelle XVII) wurde in der allgemein üblichen Form (mit Soda) verwendet,[2]) Glycin (p-Oxyphenylglycin $C_6H_4(OH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$) wurde mit Pottasche[3]) combinirt (Tabelle XVIII). Metol-Entwickler,[4]) welcher der rapidestwirkende der modernen Entwickler

1) Als Mischungsverhältniss wird benützt: 900 ccm Wasser, 75 g Natriumsulfit, 150 g krystallisirte Soda und 10 g Hydrochinon (siehe Eder's Recepte und Tabellen für Photographie und Reproductionsverfahren, welche an der K. K. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angewendet werden, 5. Aufl., 1900, S. 12). Für Brenzcatechin-Entwickler wurde dieselbe Menge von Hydrochinon, von Monobromhydrochinon die äquivalente Menge eingesetzt.

2) Pyrogallol-Soda-Entwickler: *A.* 500 ccm Wasser, 4 g Pyrogallol, 6 Tropfen conc. Schwefelsäure. — *B.* 50 g krystallisirte Soda, 500 ccm Wasser.

Man mischt 1 Volumen von *A*, 1 Volumen von *B*, 1 Volumen Wasser.

3) Glycin-Entwickler: 25 g krystallisirtes Natriumsulfit werden in 4 ccm Wasser warm gelöst, 10 g Glycin zugesetzt, bis zum Kochen erhitzt, 50 g Pottasche zugesetzt und schliesslich auf das Volumen von 75 ccm gebracht. Zum Gebrauche verdünnt man 1 Volumen dieses Breies mit 12 Volumen Wasser.

4) Metol-Soda-Entwickler: *A.* 1000 ccm Wasser, 100 g Natriumsulfit, 10 g Metol. — *B.* 1000 ccm Wasser, 100 g krystallisirte Soda.

Gemischt zu gleichen Theilen *A* und *B*.

ist, wurde gleichfalls einbezogen (Metol ist das Sulfat des Methyl-p-Amidophenol, $C_6H_4 \cdot OH \cdot NH \cdot CH_3$) (Tabelle XIX) und nebst dem in neuerer Zeit mit vielem Erfolge verwendeten Ortol (Gemisch oder Doppelverbindung von Molecülen Methyl-Orthol-Amidophenol und Hydrochinon) Tabelle XX, verglichen,[1]) ferner Amidol (salzsaures oder essigsaures Diamidophenol), weil diese Substanz (zum Unterschiede von der vorhin erwähnten) mit Natriumsulfit allein (ohne Alkalicarbonat) einen kräftigen Entwickler von guter Arbeitsleistung liefert[2]) (Tab. XXI).

Ein gleichfalls in der Praxis vorfindlicher guter Entwickler ist Rodinal[3]) (p-Amidophenolnatrium) (Tabelle XXII).

Tabelle XXII zeigt das Verhalten des Rodinal[4]) (1 : 25). Es geht daraus hervor, dass es mindestens zweimal so rasch entwickelt als Eisenoxalat; während letzteres bei 0 Grad C. sehr träge entwickelt und es schwierig ist, gute Deckung zu erhalten, gelingt dies bei Rodinal, Metol und anderen Rapidentwicklern noch gut. Dagegen erzeugt Rodinal bei 25 Grad C. starken Schleier, während Eisenoxalat noch klare Negative liefert.

Selbstverständlich gelten die Resultate strenge nur für die untersuchten Sorten von Bromsilber-Gelatineplatten; jedoch kann man immerhin über den allgemeinen Charakter der verschiedenen Entwicklersubstanzen mit grosser Sicherheit Rückschlüsse machen.

Es sei hier nur erwähnt, dass diese Ergebnisse ein für allemal die irrthümliche ursprüngliche Ansicht Hurter und Driffield's (welche dieselbe in ihrer letzten Abhandlung über Entwicklung des latenten Bildes [Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 193] nicht mehr aufrecht erhalten konnten) zu Falle bringen; Hurter und Driffield hatten in ihren ersten Publicationen geglaubt, dass die Gradation des entwickelten Bildes nur von der Belichtungsscala, nicht von der Entwicklerart abhängig sei, welche Ansicht sicherlich unhaltbar ist.

---

1) Ortol-Entwickler:

A. 7,5 g Ortol, 3,75 g Kaliumbisulfit (pyroschwefligsaures Kali).

B. 60 g krystallisirte Soda, 60 g Natriumsulfit, 500 ccm Wasser.

Gemischt zu gleichen Theilen *A* und *B*.

2) Amidol-Entwickler: 1000 ccm Wasser, 200 g Natriumsulfit, 20 g Amidol.

3) In concentrirter Lösung von der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in den Handel gebracht (100 Theile Wasser, 30 Theile Kaliummetabisulfit, 10 g salzsaures Paramidophenol und Aetznatronlauge bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages). 1 Volumen der concentrirten Rodinallösung wird vor dem Gebrauche mit 25 Volumen Wasser verdünnt.

4) Bezogen von der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. Rodinal ist eine alkalische Lösung von Paramidophenol mit Zusatz von Natriumsulfit (siehe Eder's Jahrbuch f. Phot. 1892. S. 33 und 1893. S. 412).

Tabelle XIII.

Schwärzung für Eisenoxalat-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen.

Scheiner-Grade bei $^1/_3$ m Abstand, 1 Minute Exposition	Temperatur															
	0 Grad Celsius				10 Grad Celsius				18 Grad Celsius				25 Grad Celsius			
	Entwicklungsdauer in Minuten															
	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,26
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,24	0,29
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25	0,35
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35	—	—	0,27	0,39
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,40	—	0,29	0,30	0,42
13	—	—	—	—	—	—	0,27	0,33	—	0,33	0,33	0,45	—	0,33	0,36	0,49
12	—	—	—	0,27	—	0,22	0,34	0,37	—	0,35	0,34	0,49	—	0,35	0,41	0,54
11	—	—	0,24	0,28	—	0,25	0,41	0,41	0,22	0,38	0,40	0,54	0,26	0,38	0,45	0,60
10	—	0,26	0,25	0,30	0,21	0,27	0,45	0,47	0,25	0,44	0,45	0,61	0,27	0,44	0,57	0,65
9	—	0,30	0,26	0,33	0,22	0,31	0,50	0,55	0,27	0,47	0,54	0,69	0,29	0,48	0,71	0,71
8	—	0,34	0,36	0,40	0,25	0,34	0,55	0,65	0,29	0,51	0,61	0,76	0,32	0,54	0,77	0,80
7	0,22	0,36	0,42	0,46	0,28	0,40	0,64	0,74	0,34	0,55	0,71	0,85	0,37	0,68	0,83	0,94
6	0,23	0,39	0,51	0,56	0,33	0,50	0,71	0,79	0,40	0,66	0,85	0,94	0,45	0,77	0,91	1,13
5	0,26	0,47	0,61	0,68	0,37	0,57	0,84	0,93	0,49	0,77	0,95	1,19	0,54	0,89	1,07	1,34
4	0,31	0,54	0,74	0,80	0,43	0,70	0,97	1,07	0,54	0,88	1,23	1,43	0,61	1,05	1,35	1,55
3	0,36	0,65	0,86	0,94	0,52	0,80	1,19	1,29	0,61	1,00	1,47	1,59	0,70	1,23	1,52	1,80
2	0,38	0,73	0,96	1,12	0,54	0,87	1,40	1,47	0,69	1,16	1,67	1,77	0,80	1,47	1,77	2,01
1	0,42	0,80	1,13	1,37	0,60	1,00	1,56	1,70	0,75	1,31	1,89	2,00	0,90	1,69	2,04	2,35
a	0,49	0,87	1,35	1,55	0,67	1,20	1,74	1,92	0,80	1,47	2,01	2,25	0,94	1,77	2,25	2,5
b	0,52	0,95	1,40	1,84	0,70	1,36	1,85	2,13	0,84	1,57	2,16	2,50	1,00	1,85	2,4	—
c	0,57	1,05	1,50	1,94	0,75	1,45	1,90	2,25	0,89	1,62	2,35	2,80	1,07	1,95	2,55	—

Tabelle XIV.

Schwärzung für Brenzcatechin-Soda-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen.

Scheiner-Grade bei 1/3 m Abstand, 1 Minute Exposition	Temperatur															
	0 Grad Celsius				10 Grad Celsius				18 Grad Celsius				25 Grad Celsius			
	Entwicklungsdauer in Minuten															
	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,48	0,54	—	—	—	0.80
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,52	0,57	—	—	—	0,84
14	—	—	0,25	0,30	—	—	—	—	—	0,37	0,56	0,65	—	0,55	0,74	0,87
13	—	—	0,28	0,32	—	—	—	0,23	0,32	0,43	0,60	0.70	0,41	0,62	0,77	0,88
12	—	—	0,32	0,34	—	0,26	0,33	0,33	0,36	0,47	0,69	0,77	0,46	0,70	0,87	0,95
11	—	—	0,35	0,37	—	0,28	0,35	0,35	0,41	0,55	0,80	0,90	0,54	0,79	1,03	1,07
10	—	0,25	0,42	0,45	0,24	0,33	0,39	0,41	0,48	0,67	0,90	1,12	0,65	0,87	1,26	1,30
9	—	0,28	0,49	0,52	0,26	0,40	0,41	0,50	0,56	0,80	0,93	1,39	0,74	1,00	1,45	1,54
8	—	0,32	0,56	0,62	0,27	0,45	0,50	0,62	0,67	0,99	1,27	1,64	0,87	1,29	1,66	1,70
7	—	0,40	0,65	0,73	0,30	0,52	0,60	0,75	0,79	1,15	1,61	1,97	1,03	1,54	1,95	2.05
6	0,22	0,45	0,77	0.82	0,34	0,60	0,70	0,87	0,87	1,36	1,94	2,25	1,20	1,89	2,15	2,34
5	0,23	0,50	0,84	0,94	0,36	0,70	0,80	1,05	0,96	1,55	2,15	2,50	1,49	2,19	2,39	2,90
4	0.25	0,55	0,95	1,04	0,40	0,76	0.88	1,23	1,14	1,87	2,57	2,80	1,69	2,62	2,62	—
3	0,26	0,59	1,05	1,20	0,45	0,83	1,03	1,45	1,28	2,04	2,90	—	1,87	—	3,00	—
2	0,28	0,65	1,20	1,35	0,50	0,90	1,16	1,68	1,36	2,15	—	—	2,09	—	—	—
1	0,32	0,69	1,30	1,50	0,52	0,97	1,37	1,90	1,45	2,29	—	—	2,33	—	—	—
a	0,35	0,75	1,37	1,63	0,56	1.03	1,45	2,07	1,50	2,45	—	—	2,55	—	—	—
b	0,36	0,77	1,45	1,70	0,57	1,07	1,49	2,17	1,57	2,60	—	—	2,80	—	—	—
c	0,40	0,80	1,47	1,74	0,59	1,11	1,52	2,26	1,60	2,80	—	—	2,95	—	—	—
Schleier	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,20	—	0,18	0,32	0,26

Tabelle XV.

Schwärzung für Hydrochinon-Soda-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen.

Scheiner-Grade bei $^1/_2$ m Abstand, 1 Minute Exposition	Temperatur															
	0 Grad Celsius				10 Grad Celsius				18 Grad Celsius				25 Grad Celsius			
	Entwicklungsdauer in Minuten															
	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	0,53	—	—	—	—	—	—	1,13	1,55
15	—	—	—	—	—	0,33	0,45	0,54	—	0,62	0,80	0,95	—	0,87	1,16	1,69
14	—	—	—	0,25	—	0,34	0,50	0,60	0,37	0,63	0,83	1,00	0,50	0,90	1,24	1,77
13	—	—	0,20	0,30	0,22	0,36	0,57	0,64	0,40	0,69	0,87	1,07	0,55	0,95	1,30	1,80
12	—	—	0,27	0,30	0,25	0,41	0,65	0,70	0,43	0,75	0,87	1,14	0,60	1,00	1,33	1,85
11	—	—	0,30	0,32	0,27	0,47	0,74	0,75	0,43	0,77	0,95	1,21	0,63	1,05	1,42	1,90
10	—	0,26	0,33	0,39	0,31	0,57	0,83	0,86	0,49	0,83	1,01	1,30	0,67	1,23	1,50	2,14
9	—	0,27	0,37	0,45	0,33	0,66	0,95	1,00	0,55	0,87	1,12	1,45	0,71	1,40	1,75	2,45
8	—	0,30	0,40	0,50	0,36	0,80	1,14	1,21	0,65	0,96	1,30	1,69	0,83	1,62	2,05	2,90
7	—	0,32	0,47	0,57	0,40	0,90	1,35	1,45	0,73	1,15	1,55	1,95	0,87	1,79	2,45	—
6	—	0,35	0,55	0,67	0,45	1,04	1,57	1,70	0,83	1,37	1,77	2,25	1,03	2,03	3,00	—
5	—	0,38	0,63	0,78	0,49	1,15	1,77	1,91	0,87	1,55	2,02	2,74	1,13	2,40	—	—
4	0,22	0,42	0,69	0,87	0,53	1,35	1,95	2,11	1,00	1,75	2,43	—	1,35	2,85	—	—
3	0.23	0,45	0,77	0,95	0,55	1,45	2,10	2,43	1,10	1,98	2,80	—	1,48	—	—	—
2	0,25	0,50	0,85	1,07	0,59	1,55	2,32	2,90	1,15	2,24	—	—	1,60	—	—	—
1	0,26	0,55	0,90	1,21	0,63	1,61	2,53	—	1,30	2,55	—	—	1,75	—	—	—
a	0,27	0,57	1,01	1,37	0,65	1,77	2,85	—	1,37	2,80	—	—	1,84	—	—	—
b	0,28	0,61	1,10	1,50	0,67	1,90	—	—	1,44	—	—	—	1,86	—	—	—
c	0,28	0,63	1,19	1,61	0,70	1,95	—	—	1,49	—	—	—	1,91	—	—	—
Schleier	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,29	0,43	0,57	—	0,48	0,75	1,12

Tabelle XVI.

Schwärzung für Adurol-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen.

Scheiner-Grade bei 1/2 m Abstand, 1 Minute Exposition	Temperatur															
	0 Grad Celsius				10 Grad Celsius				18 Grad Celsius				25 Grad Celsius			
	Entwicklungsdauer in Minuten															
	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,84	0,84	—	—	0,83	1,05
16	—	—	—	0,48	—	—	—	—	—	0,66	0,85	0,87	—	0,59	0,87	1,10
15	—	—	—	0,52	—	—	—	0,43	—	0,70	0,87	0,91	—	0,64	0,90	1,15
14	—	—	—	0,59	—	—	0,43	0,54	0,45	0,73	0,95	0,94	0,42	0,69	0,95	1,25
13	—	—	0,47	0,62	—	0,37	0,55	0,61	0,49	0,77	1,05	1,00	0,47	0,74	1,01	1,35
12	—	0,40	0,54	0,67	0,30	0,42	0,62	0,67	0,54	0,85	1,18	1,06	0,55	0,77	1,09	1,43
11	0,30	0,45	0,65	0,76	0,36	0,51	0,70	0,74	0,65	0,94	1,35	1,16	0,63	0,87	1,21	1,53
10	0,33	0,54	0,75	0,87	0,43	0,63	0,84	0,85	0,75	1,14	1,55	1,37	0,74	1,05	1,45	1,63
9	0,37	0,61	0,86	1,04	0,49	0,73	0,95	1,00	0,85	1,38	1,84	1,63	0,85	1,47	1,63	1,94
8	0,44	0,70	1,03	1,28	0,60	0,85	1,20	1,26	1,00	1,62	2,35	1,84	1,00	1,55	1,93	2,32
7	0,52	0,85	1,22	1,54	0,69	0,94	1,49	1,50	1,25	1,90	2,52	2,25	1,21	1,85	2,33	2,99
6	0,60	0,93	1,43	1,75	0,77	1,11	1,62	1,70	1,50	2,25	2,78	2,70	1,47	2,20	2,80	—
5	0,69	1,13	1,70	2,10	0,86	1,35	1,88	1,95	1,71	2,83	—	—	1,67	2,52	—	—
4	0,77	1,30	1,94	2,49	0,95	1,55	2,10	2,22	1,95	—	—	—	1,89	2,98	—	—
3	0,83	1,52	2,16	2,91	1,06	1,78	2,40	2,65	2,17	—	—	—	2,09	—	—	—
2	0,89	1,69	2,49	—	1,19	1,97	2,72	3,00	2,40	—	—	—	2,28	—	—	—
1	0,97	1,89	2,85	—	1,35	2,08	—	—	2,73	—	—	—	2,85	—	—	—
a	1,04	2,06	—	—	1,42	2,24	—	—	2,85	—	—	—	—	—	—	—
b	1,10	2,19	—	—	1,54	2,35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
c	1,15	2,39	—	—	1,62	2,53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schleier	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,24	0,40	0,45	—	0,16	0,30	0,59

Tabelle XVII.

Schwärzung für Pyrogallol-Soda-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen.

Scheiner-Grade bei $^1/_2$ m Abstand. 1 Minute Exposition	Temperatur															
	0 Grad Celsius				10 Grad Celsius				18 Grad Celsius				25 Grad Celsius			
	Entwicklungsdauer in Minuten															
	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	0,28	—	—	—	0,33	—	0,30	0.36	0,41	—	—	0,43	0,54
15	—	—	0,25	0,32	—	—	0,32	0,37	—	0,34	0,37	0,45	—	0,35	0,45	0,57
14	—	—	0,30	0,34	0,26	0,28	0,33	0,43	—	0,35	0,39	0,47	0,29	0,37	0,47	0,63
13	—	0,25	0,33	0,39	0.28	0,31	0,35	0,49	0,30	0,38	0,44	0,50	0,33	0,43	0,52	0,65
12	—	0,27	0.37	0,44	0.32	0,33	0,40	0,56	0,33	0,45	0,50	0,53	0.34	0,45	0,57	0,70
11	0,23	0,31	0,43	0,53	0,36	0,38	0,45	0,67	0,34	0,49	0,57	0,67	0,37	0,50	0,65	0,77
10	0,27	0,36	0,48	0,60	0,43	0,45	0,53	0,77	0,36	0,57	0,64	0,77	0,40	0,56	0,75	0,85
9	0.30	0,43	0,54	0,70	0.52	0 54	0,60	0,87	0.41	0,70	0,77	0,88	0,45	0,66	0,88	1,03
8	0,33	0,51	0,63	0,85	0,60	0,63	0,72	1,03	0,49	0,80	0,86	1,06	0,50	0,75	1,00	1,21
7	0,37	0,60	0,74	0,93	0,68	0,70	0,82	1,20	0,55	0,92	1,00	1.29	0.57	0,85	1,16	1,43
6	0,42	0,69	0,83	1,07	0,75	0,78	0.90	1,35	0,63	1.09	1,25	1.50	0,67	0,95	1,36	1.66
5	0,47	0,76	0,94	1,29	0,82	0,87	1,00	1,49	0,70	1,30	1,43	1,69	0,75	1,07	1,56	1,90
4	0.52	0,82	1,05	1,43	0,87	0,93	1,10	1,63	0,75	1,42	1,56	1,90	0,82	1,26	1,75	2,10
3	0,55	0,87	1,20	1,62	0,95	1,00	1,25	1,76	0,80	1.62	1.69	2,11	0,90	1,43	1,91	2,31
2	0.60	0,95	1,35	1,79	1,00	1,05	1,33	1,82	0,88	1,80	1,84	2,35	1,00	1,56	2,09	2,51
1	0,63	1,01	1,35	1,88	1,07	1,10	1,49	1,95	0,92	1,97	1,97	2,62	1,09	1,73	2,25	2,80
a	0,66	1,05	1,37	1,95	1,11	1,16	1,56	2,07	0,99	2,06	2,04	2,75	1,19	1,81	2,49	undurchsichtig
b	0,69	1,07	1,40	2,00	1,15	1,20	1,60	2,17	1.03	2,10	2,30	2,80	1,30	1,85	2,60	
c	0,70	1,14	1,44	2,05	1,19	1,24	1,64	2,25	1,05	2,12	2,42	3,00	1,37	1,90	2,80	
Schleier	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,18	0,21

Tabelle XVIII.

Schwärzung für Glycin-Pottasche-Entwickler (1 : 12) bei verschiedenen Temperaturen.

Scheiner-Grade bei 1/3 m Abstand, 1 Minute Exposition	Temperatur															
	0 Grad Celsius				10 Grad Celsius				18 Grad Celsius				25 Grad Celsius			
	Entwicklungsdauer in Minuten															
	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,29
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,70	—	0,70	0,95	1,35
15	—	—	—	0,30	—	—	—	0,35	—	—	—	0,73	0,46	0,73	1,00	1,40
14	—	0,24	0,27	0,33	—	—	0,30	0,37	—	0,42	0,62	0,77	0,47	0,75	1,07	1,47
13	—	0,26	0,30	0,37	—	0,27	0,34	0,41	—	0,46	0,65	0,79	0,55	0,79	1,14	1,57
12	—	0,29	0,32	0,40	—	0,33	0,37	0,45	0,30	0,48	0,70	0,83	0,57	0,84	1,25	1,74
11	—	0,32	0,37	0,45	—	0,35	0,41	0,52	0,33	0,52	0,73	0,86	0,60	0,87	1,37	1,83
10	—	0,35	0,42	0,50	0,26	0,38	0,45	0,53	0,36	0,55	0,78	0,94	0,69	1,02	1,55	1,93
9	—	0,40	0,47	0,60	0,28	0,43	0,51	0,60	0,39	0,61	0,82	1,15	0,79	1,30	1,77	2,22
8	0,27	0,47	0,57	0,68	0,31	0,48	0,57	0,69	0,45	0,73	0,95	1,35	0,87	1,42	2,02	2,60
7	0,28	0,54	0,67	0,77	0,33	0,57	0,68	0,80	0,53	0,84	1,15	1,63	1,01	1,63	2,34	3,00
6	0,29	0,63	0,77	0,79	0,37	0,64	0,80	0,90	0,60	0,95	1,43	1,95	1,21	1,94	2,80	—
5	0,33	0,70	0,87	1,01	0,40	0,72	0,89	1,05	0,70	1,13	1,65	2,10	1,35	2,25	—	—
4	0,38	0,79	1,00	1,20	0,43	0,77	1,03	1,30	0,77	1,35	1,90	2,60	1,55	2,60	—	—
3	0,43	0,87	1,15	1,38	0,45	0,87	1,22	1,47	0,84	1,55	2,15	3,00	1,70	2,80	—	—
2	0,51	0,95	1,30	1,60	0,47	0,95	1,37	1,67	0,89	1,72	2,45	—	1,90	—	—	—
1	0,57	1,05	1,37	1,69	0,50	1,08	1,50	1,84	0,95	1,93	2,90	—	2,09	—	—	—
a	0,63	1,12	1,45	1,77	0,54	1,09	1,57	1,96	1,03	2,08	—	—	2,39	—	—	—
b	0,64	1,20	1,52	1,85	0,57	1,11	1,65	2,05	1,07	2,13	—	—	2,52	—	—	—
c	0,67	1,24	1,60	1,87	0,61	1,24	1,70	2,08	1,10	2,17	—	—	2,80	—	—	—
Schleier	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,14	0,20	0,12	0,33	0,59	0,82

Tabelle XIX.

Schwärzung für Metol-Soda-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen.

Scheiner-Grade bei $^1/_8$ m Abstand, 1 Minute Exposition	Temperatur															
	0 Grad Celsius				10 Grad Celsius				18 Grad Celsius				25 Grad Celsius			
	Entwicklungsdauer in Minuten															
	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,70	—	0,43	0,57	0,73
17	—	—	—	—	—	—	—	0,35	—	0,45	0,55	0,72	0,33	0.45	0,63	0,73
16	—	—	0,40	0,40	—	—	0,35	0,38	0,30	0,50	0,59	0,73	0,34	0,47	0,64	0,75
15	—	—	0,44	0,44	—	0,33	0,39	0,45	0,33	0,56	0,65	0,77	0,34	0,52	0,66	0,77
14	0,27	0,31	0,45	0,48	—	0,36	0,43	0,50	0,36	0,63	0,67	0,80	0,37	0,57	0,70	0,82
13	0,30	0,32	0,47	0,53	0,31	0,41	0,49	0,56	0,40	0,65	0,71	0,85	0,41	0,58	0,73	0,86
12	0,33	0,35	0,51	0,61	0,34	0,45	0,58	0,65	0,45	0,69	0,78	0,87	0,45	0,64	0,77	0,87
11	0,35	0,44	0,55	0,69	0,37	0,52	0,65	0,77	0,50	0,74	0,87	1,02	0,51	0,70	0,83	0,99
10	0,38	0,50	0,63	0,80	0,44	0,63	0,79	0,87	0,60	0,86	1,05	1,15	0,60	0,80	0,95	1,15
9	0,45	0,57	0,71	0,90	0,52	0,71	0,87	1,03	0,67	0,97	1,25	1,37	0,71	0,90	1 14	1,35
8	0,51	0,67	0,84	1,04	0,57	0,80	1,03	1,25	0,78	1,15	1,47	1,61	0,80	1,06	1,35	1,55
7	0,60	0,77	0,95	1,24	0,67	0,94	1,21	1,45	0,89	1,37	1,75	1,85	0,90	1,29	1,58	1,76
6	0,69	0,87	1,15	1,40	0,76	1,07	1,44	1,62	1,00	1,57	1,98	2,15	1,06	1,50	1,83	2,01
5	0,75	0,98	1,35	1,69	0,84	1,23	1,61	1,80	1,16	1,77	2,17	2,45	1,23	1,67	2,03	2,10
4	0,84	1,15	1,49	1,92	0,93	1,46	1,75	2,07	1,29	1,95	2,42	2,80	1,34	1,85	2,39	2,25
3	0,94	1,29	1,71	2,10	1,02	1,60	1,96	2,25	1,46	2,17	2,70	3,00	1,50	2,15	2,80	2,51
2	1,05	1,40	1,95	2,32	1,16	1.77	2,20	2,51	1,62	2,35	3,00	—	1,58	2,25	3,00	2,80
1	1,15	1,59	2,12	2,55	1,29	1,90	2,41	2,80	1,75	2,60	—	—	1,74	2,50	—	3,00
a	1,21	1,69	2,52	2,80	1,40	2,00	2,80	—	1,94	2,80	—	—	1,89	2,80	—	3,00
b	1,28	1,77	—	—	1,46	2,10	—	—	2,09	—	—	—	1,95	3,00	—	2,40
c	1,33	1,80	—	—	1,57	2,20	—	—	2,15	—	—	—	1,99	—	—	2,38
Schleier	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,10	0,19	0,39	—	0,13	0,21	0,42

Tabelle XX.

Schwärzung für Ortol-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen.

Scheiner-Grade bei 1/3 m Abstand, 1 Minute Exposition	Temperatur															
	0 Grad Celsius				10 Grad Celsius				18 Grad Celsius				25 Grad Celsius			
	Entwicklungsdauer in Minuten															
	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,70	—	0,49	0,82	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,41	0,54	0,72	—	0,52	0,84	—
15	—	—	—	—	—	—	—	—	0,30	0,47	0,60	0,76	0,41	0,57	0,87	1,07
14	—	—	—	0,28	—	—	0,32	0,32	0,33	0,51	0,66	0,83	0,43	0,60	0,88	1,13
13	—	—	0,29	0,29	—	—	0,37	0,37	0,37	0,60	0,73	0,87	0,49	0,64	0,94	1,17
12	—	0,30	0,32	0,32	0,26	0,32	0,45	0,43	0,42	0,69	0,83	0,95	0,55	0,67	1,04	1,23
11	—	0,32	0,36	0,37	0,27	0,37	0,55	0,55	0,49	0,80	0,94	1,15	0,65	0,74	1,13	1,33
10	0,33	0.37	0,39	0,43	0,33	0,45	0,67	0,69	0,60	1,00	1,15	1,37	0,73	0,85	1,28	1,40
9	0,35	0,41	0,46	0,49	0,37	0,55	0,79	0,85	0,73	1,21	1,37	1,70	0,83	0,95	1,43	1,56
8	0,37	0,47	0.52	0,61	0,45	0.65	0,90	1,00	0,85	1,46	1,63	1,90	0,90	1,15	1,66	1,82
7	0,40	0,55	0,63	0,72	0,53	0,76	1,09	1,26	0,99	1,72	1,89	2,15	1,05	1,36	1,90	2,18
6	0,43	0,60	0,77	0,84	0,61	0,85	1,34	1,54	1,15	1,95	2,56	2,45	1,25	1,55	2,15	2,50
5	0,47	0,67	0,80	1,00	0,70	0.95	1,55	1,75	1,37	2,20	3,00	2,80	1,37	1,80	2,60	3,00
4	0,52	0,76	0,88	1,13	0,77	1,12	1,77	1,94	1,55	2,60	—	—	1.54	2,03	2,97	—
3	0,56	0,84	0.99	1,30	0.85	1,30	1,95	2,25	1,76	3,00	—	—	1,70	2,33	—	—
2	0,60	0.88	1,09	1,49	0,91	1,41	2,17	2,53	1,94	—	—	—	1,87	2,65	—	—
1	0,63	0.98	1,23	1,75	1,00	1,73	2,44	2,90	2,10	—	—	—	2,02	3,00	—	—
a	0,65	1,07	1,29	1,89	1,08	1,75	2,57	3,00	2,25	—	—	—	2,14	—	—	—
b	0,68	1,14	1,36	2,00	1,11	1.80	3,00	—	2,42	—	—	—	2,19	—	—	—
c	0,73	1,21	1,45	2,10	1,15	1,82	—	—	2,60	—	—	—	2,22	—	—	—
Schleier	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,13	0,39	—	—	0,39	0,66

Tabelle XXI.

Schwärzung für Amidol-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen.

Scheiner-Grade bei ½ m Abstand, 1 Minute Exposition	Temperatur															
	0 Grad Celsius				10 Grad Celsius				18 Grad Celsius				25 Grad Celsius			
	Entwicklungsdauer in Minuten															
	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	0,52	—	—	—	0,78	—	—	—	—
15	—	—	—	0,54	—	—	0,48	0,55	—	—	0,81	0,83	—	—	—	1,15
14	—	—	0,48	0,56	—	0,43	0,54	0,57	—	0,56	0,85	0,87	—	—	1,10	1,21
13	—	0,38	0,55	0,63	0,41	0,44	0,57	0,64	0,37	0,62	0,87	0,94	—	0,77	1,14	1,34
12	—	0,43	0,65	0,67	0,45	0,47	0,60	0,67	0,43	0,69	0,91	1,00	0,64	0,85	1,23	1,39
11	0,32	0,45	0,69	0,73	0,47	0,53	0,65	0,74	0,47	0,76	0,99	1,06	0,71	0,94	1,32	1,45
10	0,36	0,50	0,75	0,80	0,49	0,57	0,72	0,80	0,59	0,84	1,07	1,16	0,80	1,15	1,47	1,63
9	0,42	0,57	0,83	0,87	0,53	0,58	0,80	0,84	0,69	0,95	1,23	1,36	0,90	1,35	1,67	1,83
8	0,45	0,65	0,93	1,01	0,63	0,70	0,87	0,97	0,77	1,14	1,47	1,63	1,07	1,51	1,90	2,15
7	0,50	0,75	1,05	1,19	0,70	0,80	1,05	1,20	0,87	1,37	1,70	1,95	1,30	1,76	2,18	2,50
6	0,60	0,85	1,25	1,39	0,75	0,90	1,23	1,43	1,05	1,56	1,94	2,17	1,45	1,98	2,60	2,90
5	0,67	0,94	1,44	1,58	0,83	1,00	1,43	1,62	1,20	1,82	2,17	2,52	1,60	2,35	3,00	—
4	0,74	1,08	1,55	1,72	0,87	1,21	1,55	1,76	1,36	1,97	2,53	3,00	1,75	2,58	—	—
3	0,80	1,24	1,70	1,90	0,95	1,25	1,70	1,95	1,45	2,21	2,86	—	1,92	—	—	—
2	0,85	1,37	1,82	2,10	1,00	1,37	1,83	2,10	1,56	2,60	—	—	2,05	—	—	—
1	0,94	1,49	2,01	2,35	1,06	1,45	1,97	2,24	1,69	2,82	—	—	2,25	—	—	—
a	1,03	1,61	2,17	2,60	1,14	1,54	2,10	2,53	1,76	—	—	—	2,45	—	—	—
b	1,09	1,70	2,31	2,90	1,21	1,65	2,25	2,82	1,83	—	—	—	2,60	—	—	—
c	1,16	1,82	2,50	—	1,29	1,74	2,32	3,00	1,90	—	—	—	2,80	—	—	—
Schleier	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,10	0,33	0,39	0,16	0,33	0,56	0,73

Tabelle XXII.

Schwärzung für Rodinal-Entwickler (1:25) bei verschiedenen Temperaturen.

Scheiner-Grade bei 1/3 m Abstand, 1 Minute Exposition	Temperatur															
	0 Grad Celsius				10 Grad Celsius				18 Grad Celsius				25 Grad Celsius			
	Entwicklungsdauer in Minuten															
	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$	10	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$ [1]	10 [1]	$2^1/_2$	5	$7^1/_2$ [1]	10 [1]
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,77
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,37	0,55	0,80
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,47	0,60	0,29	0,41	0,60	0,82
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,34	0,50	0,63	0,30	0,45	0,62	0,85
15	—	—	—	0,25	—	—	0,25	0,30	0,29	0,39	0,52	0,65	0,33	0,50	0,65	0,88
14	—	—	0,25	0,27	—	—	0,27	0,33	0,30	0,42	0,57	0,69	0,39	0,55	0,67	0,92
13	—	0,22	0,29	0,32	—	0,25	0,32	0,36	0,36	0,47	0,63	0,73	0,43	0,61	0,70	0,95
12	0,22	0,24	0,33	0,40	0,22	0,30	0,34	0,41	0,43	0,52	0,69	0,75	0,50	0,70	0,79	1,03
11	0,23	0,27	0,39	0,46	0,27	0,34	0,37	0,47	0,50	0,65	0,77	0,83	0,60	0,80	0,84	1,11
10	0,25	0,33	0,45	0,59	0,30	0,44	0,47	0,57	0,60	0,77	0,89	0,91	0,72	0,95	0,95	1,30
9	0,29	0,40	0,55	0,70	0,37	0,53	0,59	0,71	0,70	0,90	1,07	1,09	0,85	1,14	1,15	1,49
8	0,32	0,46	0,67	0,80	0,45	0,65	0,74	0,85	0,77	1,05	1,31	1,37	0,99	1,37	1,42	1,71
7	0,37	0,59	0,77	0,90	0,53	0,80	0,87	1,01	0,87	1,26	1,57	1,63	1,16	1,58	1,65	1,95
6	0,45	0,69	0,88	1,06	0,62	0,90	1,02	1,20	1,00	1,45	1,79	1,90	1,37	1,83	1,94	2,27
5	0,50	0,80	1,06	1,30	0,70	1,03	1,24	1,43	1,14	1,58	1,97	2,15	1,50	2,05	2,10	2,65
4	0,55	0,87	1,21	1,45	0,80	1,21	1,44	1,57	1,30	1,70	2,13	2,5	1,64	2,30	2,31	3,00
3	0,60	0,99	1,35	1,62	0,88	1,41	1,61	1,76	1,47	1,83	2,28	3,0	1,77	3,0	2,55	—
2	0,65	1,05	1,50	1,77	0,98	1,55	1,81	1,97	1,60	1,95	2,6	—	1,90	2,5	3,00	—
1	0,70	1,16	1,63	1,90	1,05	1,63	1,95	2,14	1,67	2,16	2,9	—	2,02	—	—	—
a	0,75	1,24	1,70	2,03	1,15	1,75	2,14	2,30	1,73	2,4	—	—	2,11	—	—	—
b	0,77	1,29	1,78	2,17	1,21	1,83	2,39	2,35	1,79	2,8	—	—	2,17	—	—	—
c	0,83	1,34	1,85	2,25	1,29	1,86	2,60	2,62	1,85	—	—	—	2,25	—	—	—
Schleier	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,08	0,20	0,34	—	0,10	0,22	0,46

1) Inclusive Schleier.

Ein Theil dieser Resultate ist in Tafel VII, VIII, IX und X) graphisch dargestellt. Es geht aus den Schwärzungscurven hervor, dass der Eisenoxalat-Entwickler bei 10 Minuten langer Entwicklung kaum die für Negative nöthige Deckkraft in den Lichtern liefert und dass zur Erzielung der Schwärzung 1,5 bei 0 Grad C. und 10 Minuten langer Entwicklung eine viermal längere Belichtung erforderlich ist, als bei 25 Grad C. binnen 10 Minuten langer Entwicklung oder eine zweimal längere Belichtung als bei 10 Grad C. in derselben Zeit. Eine Hervorrufung bei 10 Grad C. hat binnen 10 Minuten denselben Effect, wie die Hervorrufung bei 25 Grad C. binnen 5 Minuten. Ferner ist zu erwähnen, dass der Eisenoxalat-Entwickler selbst bei 25 Grad C. (10 Minuten langer Entwicklung) wenig Tendenz zur Schleierbildung hat, während bei 10 bis 18 Grad C. der Schleier kaum bemerklich ist, falls die Platte an und für sich unzersetzt und correct hergestellt war. Der Entwickler ist somit für mittlere und hohe Temperatur sehr geeignet, lässt aber nahe bei 0 Grad C. an Energie bedeutend nach.

Für die sensitometrische Untersuchung einer Bromsilber-Gelatineplatte wird somit die Entwicklungsprobe mit Eisenoxalat bei 18 Grad C. bei einer Dauer von 5 und 10 Minuten genügen. Wirklich „schleierlose" Plattensollen mit diesem Entwickler (auch ohne Zusatz von Bromkalium, welches schleierwidrig und verzögernd wirkt), sich genügend klar oder nur mit geringerem Schleier entwickeln.

Zur Bestimmung des Schwellenwertes ist meistens die Dauer von 10 Minuten genügend; zur Construction der Schwärzungscurve ist wohl die Entwicklungsdauer von 5 Minuten gleichfalls anzuwenden. Bei schleierigen Platten bestimme man den erforderlichen Zusatz von Bromkalium pro 100 Theilen Eisenoxalat-Entwickler, welcher erforderlich ist, um die Platte 5 respective 10 Minuten lang genügend schleierlos zu erhalten und die dabei auftretenden Schwärzungszahlen.

XIII. Veränderung der Gradation eines photographischen Negatives durch verschiedene Diapositivprocesse.

Die vorhin beschriebenen Messungen betrafen die Schwärzung von Bromsilber-Gelatineplatten unter dem Einflusse verschiedener Belichtungszeiten und Entwicklungsarten. Die „Schwärzungscurven" zeigen die verschiedenen hierbei erzielten Effecte, welche bald normalen, bald übermässig harten, bald weichen Negativen entsprechen.

Es ist eine Erfahrungssache der praktischen Photographie, dass man bei der Herstellung von Duplicatnegativen (durch Herstellung eines Diapositives nach dem Originalnegativ und neuerlichem Copiren des Diapositives zur Erzeugung eines Duplicatnegatives) ihren „Charakter" oder die „Gradation" ändern kann.

Diese Verhältnisse sind für die angewandte Photographie von grosser Wichtigkeit und deshalb unterzog Eder[1]) derartige Processe einer genaueren Untersuchung.

Als Ausgangspunkt der Untersuchung dienten Sensitometerstreifen, deren Gradation theils einem normalen Negative entsprachen, theils ein wenig contrastreicher waren, als die strenge Theorie verlangt. Die Scala der Gradation entsprach also einem Negative, welches der Photograph als ein gutes Durchnittsnegativ von mittlerer Dichte bezeichnen würde.

Dieses Negativ wurde 1. auf gewöhnliche Bromsilber-Gelatine-, 2. auf hart copirende Chlorbromsilber-Gelatineplatten[2]) mit Hervorrufung, 3. auf Pigmentpapier copirt und dabei beachtet, dass die Farbe der Diapositive sich thunlichst dem neutralen Schwarz näherte, damit die Messung der Schwärzung genauer ausfalle.

Schon die blosse Besichtigung der erhaltenen Diapositive zeigte die erhebliche Veränderung der Gradation, indem die Scala der Sensitometergrade (Scheiner) von der ersten Bildspur bis zur mittleren Dichte beim Pigmentdiapositive viel länger erstreckt war, als bei den Diapositiven auf Bromsilber- oder Chlorbromsilber-Gelatine. Nachfolgende Messungen der Schwärzungen im Mikrophotometer machen diese Verhältnisse klar.

Tabelle XXIII.

Scheiner-Grade	I. Negativ	II. Pigment-diapositiv	III. Negativ	IV. Pigment-diapositiv	V. Pigment-negativ nach Pigment-diapositiv	VI. Chlorbrom-Copie nach dem Original-negativ (III)	VII. Chlorbrom-Copie nach dem Pigment-diapositiv (IV)
15			0,12				
14			0,16				
13			0,23	1,22		2,60	0,12
12	0,05	1,26	0,31	1,07		2,17	0,17
11	0,11	1,24	0,43	1,00	0,05	2,10	0,26
10	0,21	1,15	0,54	0,95	0,06	1,89	0,36
9	0,31	1,07	0,75	0,85	0,12	1,63	0,55
8	0,42	1,00	0,87	0,75	0,19	1,35	0,75
7	0,59	0,92	1,05	0,64	0,27	1,00	0,93
6	0,72	0,85	1,20	0,52	0,36	0,73	1,12
5	0,84	0,79	1,41	0,44	0,47	0,45	1,42
4	0,94	0,74	1,55	0,32	0,54	0,30	1,61
3	1,05	0,65	1,76	0,27	0,60	0,21	1,81
2	1,26	0,57	1,99	0,22	0,74	0,13	1,97
1	1,42	0,52	2,12	0,16	0,75	0,12	2,11
a	1,52	0,47	2,30	0,13	0,77	0,09	2,30
b	1,60	0,45	2,45	0,05	0,78	0,08	2,41
c	1,62	0,41	2,50	0,03	0,79	.	2,50

1) Phot. Corresp. 1900. S. 560.

2) Chlorbromplatten von Schattera in Wien. Entwickler: 3 g Hydrochinon, 100 g Natriumsulfit, 200 g Soda, 100 g Pottasche, 3 g Bromkalium, 1000 ccm Wasser; Entwicklungsdauer circa 4 Minuten bei 18 Grad C.

Zu dieser Tabelle ist Folgendes zu bemerken: Die Rubrik I zeigt die Gradation des „Originalnegatives" auf Bromsilber-Gelatine (Scheiner-Sensitometerstreifen). Rubrik II enthält die Schwärzungszahl eines darnach copirten Pigmentdiapositives (schwarzes Pigmentpapier der Autotyp-Comp., 4% Chrombad; bei Tageslicht copirt, so dass ein Diapositiv resultirte, bei welchem die hellsten Lichter und dunklen Schatten noch im Bereiche der Scala lagen). Das Pigmentdiapositiv ist regelmässig graduirt, jedoch sehr merklich „weicher" geworden. Man bemerkt die Tendenz des Pigmentverfahrens, sich von allzustarker Deckung an den Stellen grösster Lichtwirkung fernzuhalten, so dass auch die schwersten Schatten eines Pigmentdiapositives noch eine wesentlich grössere Transparenz behalten, als einem gewöhnlichen „Silberbilde" entsprechen würde. Ein anderes Bromsilbernegativ (gleichfalls eine Scala erhalten am Scheiner-Sensitometer) wurde im Mikrophotometer auf seine Schwärzungsscala gemessen (Rubrik III), dann auf Pigmentpapier copirt (Rubrik IV), und nach diesem Pigmentdiapositive wurde auf Pigmentpapier ein Pigmentnegativ (Duplicatnegativ) hergestellt, dessen Gradation in Rubrik V mitgetheilt ist; man erkennt die zunehmende „Weichheit" des Duplicatnegatives, welches viel „weicher" graduirt ist, als das Originalnegativ. Hält man sich vor Augen, dass bei der Gradation eines normalen Negatives die Schwärzung für jeden Scheiner-Grad um 0,105 steigt (s. Seite 242), beim Duplicatnegative aber die Schwärzung an den Stellen stärkster Lichtwirkung für jeden Scheiner-Grad nun ungefähr 0,01 beträgt, so geht klar und deutlich hervor, dass der Pigmentprocess Bilder von grosser Weichheit liefert.

Copirt man aber das Originalnegativ auf Chlorbromplatten, so steigern sich bekanntlich die Contraste, und copirt man darnach ein Duplicatnegativ, so wird dasselbe viel contrastreicher („härter") als das Originalnegativ war. Rubrik VI und VII zeigt die Ergebnisse der Schwärzungsmessung; sie geben ein genaues Bild der Veränderung der Gradation. Noch deutlicher wird dieses Bild, wenn man die graphische Darstellung wählt. Deshalb construirte Verfasser die Schwärzungscurven, welche den mittleren Werthen mehrerer vom Verfasser vorgenommenen Messungen ganz derselben Art entsprechen (Fig. 27). In Fig. 27 ist zunächst die Schwärzungscurve des Originalnegatives (annähernd normales Negativ der photographischen Praxis) eingetragen.

Die Schwärzungscurve der Diapositive wurde in der Weise in das Coordinatennetz eingetragen, dass ihre transparentesten Stellen neben den dünnsten Stellen im Negativ zu liegen kommen; die Scalen des Diapositives sind also gewissermaassen umgestürzt, immer von dem dünnsten zum dichtesten Felde ansteigend; dies erleichtert die Vergleichung der Veränderung der Gradation. Die Copie auf Chlorbromsilber-Gelatine gibt eine steiler ansteigende Schwärzungscurve, welche jene der Bromsilberplatte schneidet (Fig. 27) und eine nochmalige Copirung der Chlorbromplatte auf eine Chlorbromplatte würde die Curve noch steiler gestalten. Dagegen zeigt die Schwärzungscurve des Pigmentdiapositives (Fig. 27) und des Duplicat-Pigmentnegatives eine sehr langsam ansteigende Curve — ein Zeichen von grosser Weichheit.

Copirungen von Bromsilber-Gelatine auf Bromsilber-Gelatine gestatten wohl die Reproduction in derselben Gradation, aber in der Praxis beobachtete Eder in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle, dass die Härte der Duplicatnegative zunimmt, namentlich die Lichter werden hart. Bei Chlorbromplatten ist dies aber viel auffallender. Daraus ergibt sich die (in der Praxis zutreffende) Regel, dass man zur Vermehrung der Contraste in einem Negative das Diapositiv und Duplicatnegativ mittels

Chlorbromplatten[1]) herstellen soll. Benutzung einer Bromsilberplatte mit normalem Entwickler bei der Copirung des Contactnegatives nach dem Chlorbromplatten-Diapositive gibt ein Zwischenproduct bezüglich der Härte; jedoch ist die Tendenz der Steigerung der Härte ausgesprochen vorhanden. Selbstverständlich geben Variationen der Belichtung und Entwicklung unendlich viele Zwischenstadien, so dass die hier beschriebenen Fälle nur als typische Beispiele zu gelten haben. Stellt man Duplicatnegative mittels des Pigmentdiapositives durch nochmaliges Copiren auf Pigment her, so erzielt man schöne, aber viel weichere Negative; man kann die Weichheit bis zur Flauheit steigern, wenn man den Pigmentprocess entsprechend handhabt.[2]) Wird das Pigment-

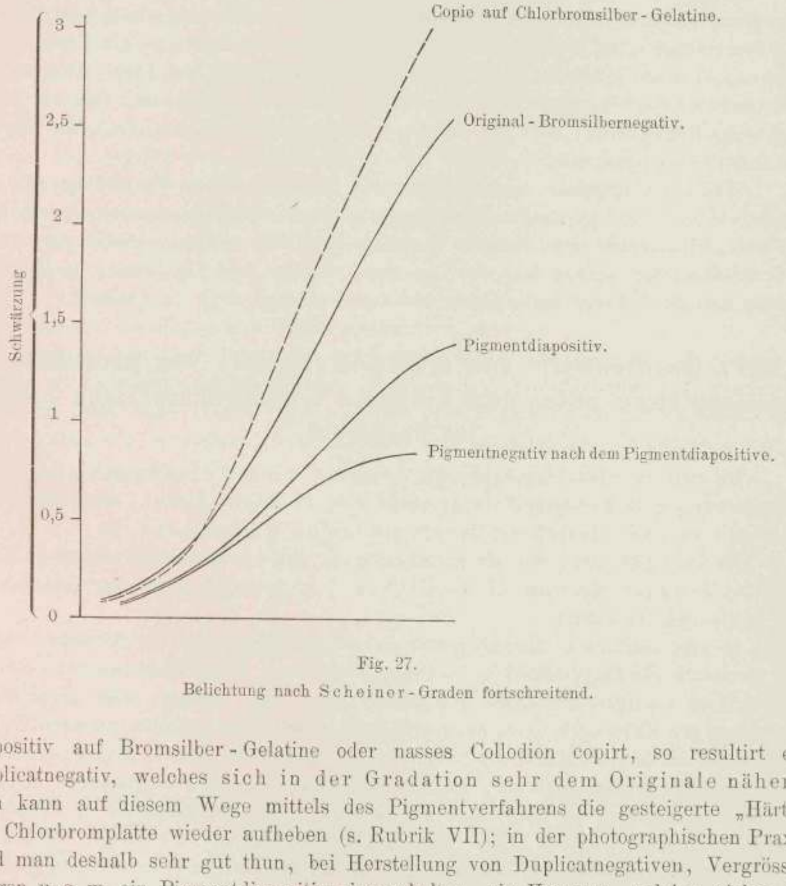


Fig. 27.
Belichtung nach Scheiner-Graden fortschreitend.

diapositiv auf Bromsilber-Gelatine oder nasses Collodion copirt, so resultirt ein Duplicatnegativ, welches sich in der Gradation sehr dem Originale nähert; man kann auf diesem Wege mittels des Pigmentverfahrens die gesteigerte „Härte" der Chlorbromplatte wieder aufheben (s. Rubrik VII); in der photographischen Praxis wird man deshalb sehr gut thun, bei Herstellung von Duplicatnegativen, Vergrösserungen u. s. w. ein Pigmentdiapositiv einzuschalten, ein Vorgang, welcher vielen erfahrenen Praktikern geläufig ist und nunmehr seine sensitometrische Begründung findet.

Andererseits ist die Kenntniss dieser Verhältnisse auch für die Reproductionsphotographie von Wichtigkeit. Es soll hier von der Herstellung von Duplicat-

1) Sie arbeiten je nach dem Mischungsverhältnisse von Chlorsilber zum Bromsilber verschieden hart. Verf. benutzte Schattera-Platten.

2) Eder's Ausführl. Handbuch der Photogr., Bd. IV (Pigmentverfahren).

negativen u. s. w. für Lichtdruck und ähnlichen Verfahren abgesehen werden, indem Verf. die hierbei zu stellende Anforderung der grösseren Weichheit als bekannt voraussetzt. Weniger bekannt sind aber die Anforderungen, welche der Heliograph für seine Kupferätzungen an das Diapositiv zu stellen hat. Bei diesem subtilen Aetzprocesse kommt der Einfluss der verschiedenen Gradation eines Bromsilber-Gelatinediapositives einerseits und eines Pigmentdiapositives andererseits so sehr zur Geltung, dass man den ganzen Aetzprocess (Eisenchloridlösungen verschiedener Dichte) ändern muss, je nachdem man die eine oder andere Art der Diapositive benutzt.

Die Aetzprocesse, welche die meisten heliographischen Reproductionsanstalten anwenden, sind dem Pigmentdiapositive angepasst. Werden aber Bromsilber-Gelatinediapositive angewendet, so müssen sie sehr zart sein, und selbst in diesem Falle wird man den gewöhnlichen Aetzprocess (Einwirkungsdauer verschieden starker Eisenchloridlösungen) variiren müssen, weil ihre Gradation von jener des Pigmentdiapositives namentlich an den Stellen stärkster Lichtwirkung so verschieden ist, dass die heliographische Kupferplatte „verätzt“ würde, wenn man diese Charakteristik der Diapositive nicht in die Rechnung zöge.

Wie diese Beispiele zeigen, liefert die Sensitometrie in Verbindung mit den charakteristischen Schwärzungscurven der photographischen Schichten sehr brauchbare Resultate. Man erhält mit wenigen Versuchsreihen sichere Angaben über die Gradation verschiedener photographischer Processe, welche den Ergebnissen langjähriger empirischer Erfahrungen entsprechen und dieselben ergänzen.

XIV. Sensitometrie und Schwärzungscurve von Bromsilber-Gelatineplatten unter dem Einflusse verschiedenfarbigen Lichtes im Spectrum.

Bei den vorgehend beschriebenen Versuchen wurde die Sensitometrie der Bromsilberplatten gegen Kerzenlicht besprochen ohne Rücksicht darauf, dass dieses ein Gemisch von Lichtstrahlen verschiedenster Wellenlänge ist.

Es fragt sich nun, wie die Schwärzungscurven der Bromsilberplatten im Spectrum bei Einwirkung von einheitlichen Lichtstrahlen genau bekannter Wellenlänge verlaufen?

Hierbei kommen nicht nur gewöhnliche Bromsilberplatten in Betracht, welche das Maximum der Empfindlichkeit im Blau, Violett und Ultraviolett besitzen, sondern insbesondere sogenannte orthochromatische Platten. Die letzteren sind durch Farbstoffzusatz für Grün oder Gelb, eventuell Roth empfindlich gemacht (sensibilisirt) und weisen ein zweites Maximum (Sensibilisirungsmaximum) in diesen Spectralzonen grösserer Wellenlänge auf, welches vom Maximum der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers im Blauviolett fast immer durch ein Minimum der photographischen Wirkung getrennt ist.[1]) Hierbei stellte Verf. sich die Frage: Folgen die Schwärzungsvorgänge photographischer Platten mit Hervorrufung in der Gegend der Farben-Sensibilisirung denselben Regeln, wie an der Stelle der grössten Eigen-Empfindlichkeit des Bromsilbers im Blauviolett? Und welchen Einfluss haben etwaige Abweichungen für die correcte Gradation bei der photographischen Wiedergabe farbiger Objecte?

---

1) Vergl. Eder's Abhandlungen über sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf photographische Platten. Sitzungsberichte d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1884, 1885, 1886.

Das Verhalten der orthochromatischen Platten und der für ihre Herstellung in Betracht kommenden Farben-Sensibilisatoren prüft man sonst am besten mit Glasspectrographen kleiner Dispersion (im Sonnenspectrum oder bei Gaslicht mit hineinphotographirter Na-Linie), weil sich die Lage des Sensibilisirungsmaximums hierbei mit grösster Sicherheit schätzen lässt; auch kann man hiernach die Wirkung schematisch in Curven (bezogen auf das Sonnenspectrum) bequem und übersichtlich zeichnen, wie dies Verf. selbst für zahlreiche Sensibilisatoren gethan hat.

Zum Studium der Schwärzungscurven des Bromsilbers für Licht verschiedener Wellenlänge muss aber ein anderer Weg eingeschlagen werden, um genügende Dispersion im Spectrum zu erreichen.

Deshalb arbeitete Eder bei den folgenden Versuchen mit einem kleinen Concavgitter, dessen Spectrum erster Ordnung von Roth bis Anfang Ultraviolett circa 30 cm Länge hatte. Als Lichtquelle diente ein Gas-Argandbrenner mit Cylinder von weissem Glase; zur Ortsbestimmung wurde am Anfange und Schlusse das Spectrum von circa 10—20 cm brennenden Magnesiumband hineinphotographirt. Der Spalt des Spectrographen war ziemlich weit, so dass schon nach ungefähr 30 Secunden auf Erythrosin-Bromsilberplatten eine erkennbare Wirkung im Gelbgrün erzielt werden konnte. Unmittelbar vor der photographischen Platte war eine horizontale, 3 mm breite Schlitzblende angebracht, welche das Gitterspectrum nur im schmalen Streifen eintreten liess; die genau eingepasste Cassette wurde nun nach jeder Belichtung um die Schlitzbreite verschoben, so dass auf ein und derselben Platte 12—15 Spectralaufnahmen mit steigender Belichtungszeit gemacht werden konnten.

Um die an diesen Platten zu machenden Schwärzungsmessungen in das Coordinatennetz eintragen zu können, wird die Progression der Expositionszeit genau entsprechend jener beim Scheiner-Sensitometer (siehe Tabelle I, S. 215) gewählt, d. h. man exponirt bei constantem Lichte meistens mit nachfolgenden Belichtungszeiten:

	30 Secunden,
	49 „
1 Minute,	19 „
2 Minuten,	8 „
3 „	28 „
5 „	39 „
9 „	9 „
14 „	54 „
24 „	
39 „	
63 „	

wobei jede Belichtungszeit einem Sprunge von 2 Grad zu 2 Grad Scheiner entspricht. Die Platten werden mit Eisenoxalat entwickelt, fixirt, gewaschen und getrocknet. Dann werden die entsprechenden Wellenlängen des Lichtes von 50 zu 50 Angström-schen Einheiten eingetragen und für die verschiedenen Expositionszeiten die Zonen gleicher Wellenlänge im Mikrophotometer der Opacitätsmessung unterzogen. Dadurch gelangt man zur genaueren Kenntniss:

1. der Empfindlichkeitscurve für reine Bromsilberplatten, sowie orthochromatischer Platten im Spectrum des Gaslichtes, und zwar sicherer als dies mit den bisher angewendeten Methoden möglich war;

2. findet man die bisher nicht näher bekannte charakteristische Schwärzungscurve für Lichtstrahlen genau bestimmter Wellenlänge.

XV. Bestimmung der Empfindlichkeitscurve photographischer Platten im Gitterspectrum bei Gaslicht.

Zunächst bestimmte Eder das Verhalten reiner Bromsilber-Gelatineplatten (Schattera in Wien, Schleussner in Frankfurt a. M.) gegen das Gaslicht eines Argandbrenners mittels des Gitterspectrographen. Es war ausser dem dünnen Glascylinder kein absorbirendes Medium eingeschaltet.

Das Maximum der Eigenempfindlichkeit lag unter diesen Verhältnissen für Gaslicht bei $\lambda = 4550$ bis 4570 Angström'sche Einheiten.[1]) Aehnlich wie Gaslicht verhält sich das Licht der Benzinkerze.[2]) Man wird also nicht fehlgehen, wenn man die so der Scheiner'schen auch für das spectrale Verhalten photographischer Platten bei erhaltenen Resultate Benzinkerze verwendet.[3])

Die nachstehende Tabelle XXIV enthält die Schwärzungsmessungen an einer reinen Bromsilberplatte (mit Eisenoxalat-Entwickler) für die Wellenlängen 5100 bis 4000 A. E.

Construirt man die charakteristischen Schwärzungscurven für die Spectralstrahlen der Maximalwirkung im Blau ($\lambda = 4500$ und 4600) und für die Strahlen, welche an der Grenze der Wirksamkeit im Blaugrün stehen (z. B. $\lambda = 5000$ bis 5100) siehe Tafel XIII, so ergibt sich ein sehr bemerkenswerthes Resultat: Die Strahlen in der Zone der Maximalwirkungen bringen das Bromsilber rasch vom Stadium der Unterexposition in jenes normaler Exposition und die Curve steigt steil an. Die Strahlen an der Grenze der Wirksamkeit gegen Spectralgrün aber vermögen selbst bei verlängerter Belichtung das Bromsilber kaum aus dem Stadium der Unterexposition zu bringen, oder mit anderen Worten, mit zunehmender Belichtung nimmt die Schwärzung nur schwierig zu. Die Schwärzungscurve steigt sehr langsam an.

Die schwache Wirkung des für reines Bromsilber wenig aktinischen grünen Lichtes verläuft typisch anders, als die schwache Wirkung stark gedämpften blauvioletten Lichtes. Selbst wenn man letzteres soweit schwächt, dass die Anfangswirkung in beiden Fällen gleich gross ist, und wenn man dann im grünen und blauvioletten Strahl genau im selben Maasse die Belichtung steigert, macht sich alsbald ein charakteristischer Unterschied geltend.

---

1) Im Sonnenspectrum macht sich grössere Intensität der blauvioletten Strahlen gegenüber dem Gaslichte geltend.

2) Setzt man die Helligkeit im Gelbgrün (bei $\lambda = 3600$) bei einer Benzinkerze und einem Siemens'schen Präcisionsbrenner (modificirter Argand-Gasbrenner) beiderseits = 1, so ist nach Eder's Bestimmungen die Helligkeit im Indigoblau (nächst dem Maximum der Empfindlichkeit der Bromsilber-Gelatine zwischen F und G, bei circa $\lambda = 4600$) beim Siemens-Gasbrenner 1,10 bis 1,20mal grösser (photographisch wirksamer) als jene der Benzinkerze in derselben Region.

3) Bei Sonnenlicht ist die Lichtintensität viel grösser; da die Anfangswirkung hierbei beschleunigt wird, so ist der Verlauf der Curve ein anderer als bei der Verwendung von schwachem Lampenlichte. Es gibt Farbensensibilisatoren, welche bei grosser Lichtintensität sehr grosse Empfindlichkeit aufweisen, bei schwachem Lichte aber ganz versagen, und solche, welche auch in letzterem Falle bei verlängerter Belichtung gute Negative geben, was günstiger ist. Bei vorliegenden Untersuchungen beschränkte man sich vorläufig auf die Untersuchung der Wirkung des Gaslichtes, weil das Verhalten photographischer Platten gegen mittlere und geringere Lichtintensitäten zunächst Interesse für die Praxis hat.

Tabelle XXIV.

Schwärzung einer reinen Bromsilber-Gelatineplatte im Entwickler unter den Einflusse verschiedener Spectralstrahlen bei steigender Belichtung.

Exposition	Schwärzung bei der Wellenlänge $\lambda =$											
	5100	5000	4900	4800	4700	4600	4500	4400	4300	4200	4100	4000
Erste Versuchsreihe												
2 Min. 8 Sec.	—	—	—	—	0,19	0,22	0,18	0,16	—	—	—	—
3 „ 28 „	—	—	—	0,16	0,23	0,26	0,21	0,18	—	—	—	—
5 „ 39 „	—	—	0,18	0,18	0,26	0,30	0,27	0,24	0,18	0,18	—	—
9 „ 9 „	—	0,18	0,21	0,23	0,41	0,44	0,42	0,35	0,31	0,22	0,19	—
14 „ 54 „	0,20	0,22	0,26	0,40	0,64	0,73	0,75	0,63	0,47	0,33	0,23	0,17
24 „	0,22	0,26	0,35	0,63	0.84	0,97	1,00	0,87	0,70	0,44	0,31	0,26
39 „	0.25	0,30	0,52	0,83	1,13	1,35	1,35	1,20	0,99	0,74	0,51	0 33
63 „	0,29	0,40	0,74	1,05	1,42	1,57	1,60	1,47	1,28	0,94	0,73	0,46

Exposition	Schwärzung bei der Wellenlänge $\lambda =$												
	5000	4900	4800	4700	4600	4571	4550	4500	4400	4300	4200	4100	4000
Zweite Versuchsreihe (kürzer entwickelt als die erste Reihe).													
3 Min. 28 Sec.	—	—	0,26	0,34	0,31	0,27	0,30	0,33	0,28	0,25	—	—	—
5 „ 39 „	—	0,26	0,30	0,40	0,43	0,44	0,44	0,47	0,35	0,34	0,25	—	—
9 „ 9 „	—	0,29	0,41	0,55	0,63	0,60	0,62	0,57	0,49	0,43	0,33	0,24	—
14 „ 54 „	—	0,35	0,54	0,67	0,76	0.83	0,77	0,75	0,69	0,56	0,40	0,29	0,22
24 „	0,33	0,44	0,73	0,86	0,99	0 95	0,92	0,93	0,88	0,77	0.56	0,43	0,27
39 „	0,37	0,59	0,85	1,07	1,20	1,23	1,21	1,20	1,10	0,87	0,70	0,56	0,40

Tabelle XXV.

Exposition	Schwärzung bei der Wellenlänge $\lambda =$										
	5000	4900	4800	4700	4600	4500	4400	4300	4200	4100	4000
2 Min. 8 Sec.	—	—	0,33	0,34	0,35	0,35	0,31	0,27	—	—	—
3 „ 28 „	—	0,30	0,35	0,40	0,43	0,43	0,36	0,32	0,30	—	—
5 „ 39 „	—	0,34	0,41	0.53	0,59	0,56	0,47	0,42	0.33	0,25	—
9 „ 9 „	0,30	0,40	0,53	0,69	0,77	0,77	0,64	0,47	0,40	0,30	—
14 „ 54 „	0,33	0,47	0,69	0,91	0,95	0,98	0,84	0,63	0,49	0,37	0,32
24 „	0,40	0,57	0,83	1,16	1,26	1,17	1,03	0,83	0,64	0,47	0,36
39 „	0,50	0,74	1,06	1,45	1.52	1,51	1,37	1,12	0,84	0,59	0,47
63 „	0,65	0,88	1,35	1,55	1,76	1,74	1,64	1,37	0,99	0,79	0,57

Der gedämpfte blauviolette Strahl erzielt bei zunehmender Belichtung bald eine der correcten Expositionsperiode entsprechende Schwärzungszunahme, während der grüne Strahl bei genau derselben Zunahme der Belichtungszeit weit hinter dem ersten zurückbleibt und mangelhafte Gradation liefert. Der Grund liegt eben darin, dass das Blauviolett noch zu den Strahlen der photographischen Maximalwirkung für Bromsilber-Gelatine zählt, wenn es auch in der Gas- oder Kerzenflamme nur in geringer Proportion vorhanden ist. Dieser kleine Antheil aber bewirkt seiner Intensität entsprechend eine gute photographische Gradation.

Hierin liegt ein bisher nicht beachtetes Charakteristikon der Wirkung verschiedener Strahlen des Spectrums vor, welche im innigen Zusammenhange mit der Empfindlichkeitscurve photographischer Platten liegt.

Zum Glück bleibt die Wirkung der Strahlen, welche mangelhafte Gradation geben, weit hinter jener zurück, welche correcte Gradation gibt, weil eben letztere die dominirende Maximalwirkung repräsentirt; deshalb können wir bei der praktischen Sensitometrie bei Kerzenlicht annehmen, dass nur die letztgenannten Strahlen den Verlauf der Schwärzungscurve beim Scheiner'schen Sensitometer bestimmen.

Orthochromatische Platten, in derselben Weise geprüft, geben ein bemerkenswerthes Ergebniss.

Eine mit Erythrosin in der Emulsion sensibilisirte Platte (orthochromatische Platte des Handels) zeigte die bekannte, gewaltig gesteigerte gelbgrüne Empfindlichkeit und etwas verminderte Blau-Empfindlichkeit. An zwei solchen Spectrumphotographien stellte Verfasser von 100 zu 100 Angström'schen Einheiten eingehende Schwärzungsmessungen an, welche in nachstehender Tabelle XXVI mitgetheilt sind.

In Tafel XII ist die Sensibilisirungscurve von Erythrosinplatten graphisch dargestellt; das Coordinatensystem enthält die Schwärzungszahlen (genau so wie bei den anderen Tafeln) als Ordinaten, die Wellenlängen des einwirkenden Lichtes als Abscissen. Die Curven führte der Verfasser für verschiedene Belichtungszeiten aus; sie zeigen die enorme Ueberlegenheit der Erythrosinplatte im gelbgrünen Lichte, welche beim Gaslichte noch stärker zum Ausdruck kommt als bei Sonnen- oder elektrischem Lichte.

Aus den Tabellen XXVI und XXVII kann aber auch ohne Schwierigkeit die charakteristische Schwärzungscurve für jede einelne Strahlenart von bestimmter Wellenlänge construirt werden. In Tafel XII sind für Erythrosinplatten die charakteristischen Schwärzungscurven für Licht von $\lambda = 6000$ bis 4400 gezeichnet. Man ersieht z. B. an den gestrichelten Curven die Zunahme der photographischen Schwärzung mit zunehmender Belichtung im blauen Strahl ($\lambda = 4600$ bis 4500, wo das Maximum der Blau-Empfindlichkeit liegt, sowie in dem benachbarten $\lambda = 4800$, 4700 bis 4400).

Die Gradation ist eine gute, annähernd normale. Die vollausgezogenen Curven zeigen das Verhalten in der Zone der Sensibilisirung im Gelbgrün. Die Maximalwirkung bei $\lambda = 5600$, sowie die benachbarten Stellen bei $\lambda = 5700$, 5500 und 5400 zeigen einen annähernd parallelen Verlauf mit der Schwärzungscurve im blauen Strahle, 5800 weicht ein wenig ab. Die Stellen schwacher Sensibilisirung im Gelb haben aber eine viel langsamer aufsteigende Schwärzungscurve (siehe Curve für $\lambda = 5900$ und 6000 im Gelb), bewirken eine viel langsamere Zunahme der Schwärzungen bei verlängerter Belichtung an den Stellen der Maximalwirkung. Die Platten bleiben also an den Stellen mangelhafter Sensibilisirung viel länger in der Periode der Unterexposition.

Tabelle XXVI.

Erythrosin-Schleussner-Platte. — Gitterspectrum.

Exposition	Schwärzung bei der Wellenlänge λ =																					
	6000	5900	5800	5700	5600	5500	5400	5300	5200	5100	5000	4900	4800	4700	4600	4500	4400	4300	4200	4100	4000	3900	3800
1 Min. 19 Sec. . .	0,34	0,40	0,54	0,77	0,80	0,76	0,54	0,45	0,41	0,42	0,36	0,40	0,40	0,41	0,39	0,39	—	—	—	—	—	—	—
2 „ 8 „ . .	0,40	0,53	0,74	0,96	1,06	0,91	0,66	0,52	0,47	0,45	0,45	0,47	0,46	0,50	0,50	0,47	0,44	0,43	—	—	—	—	—
3 „ 28 „ . .	0,46	0,57	0,85	1,20	1,35	1,21	0,82	0,68	0,57	0,51	0,48	0,50	0,52	0,55	0,64	0,57	0,54	0,51	0,40	0,39	—	—	—
5 „ 39 „ . .	0,48	0,63	1,04	1,50	1,60	1,38	1,00	0,84	0,65	0,57	0,52	0,54	0,69	0,71	0,77	0,74	0,68	0,59	0,49	0,41	—	—	—
9 „ 9 „ . .	0,53	0,75	1,35	1,75	1,83	1,65	1,34	1,00	0,85	0,75	0,64	0,70	0,84	0,88	0,94	0,93	0,87	0,78	0,66	0,50	0,40	—	—
14 „ 54 „ . .	0,56	0,82	1,55	1,95	2,01	1,88	1,54	1,19	1,00	0,88	0,80	0,80	0,94	1,16	1,16	1,16	1,05	0,88	0,78	0,60	0,49	—	—
24 „	0,66	0,90	1,78	2,16	2,20	2,03	1,69	1,41	1,24	1,06	0,95	0,94	1,06	1,42	1,44	1,42	1,25	1,07	0,87	0,71	0,56	0,40	0,37
39 „	0,82	1,05	2,10	2,25	2,44	2,35	1,90	1,74	1,46	1,30	1,20	1,14	1,34	1,71	1,68	1,60	1,43	1,39	1,19	0,89	0,76	0,41	0,44
63 „	0,96	1,26	2,50	2,60	2,72	2,60	2,10	1,95	1,76	1,55	1,42	1,40	1,54	1,83	1,88	1,75	1,64	1,59	1,47	1,13	0,89	0,66	0,54

Maximum bei $\lambda = 5600$. Minimum bei $\lambda = 4900 - 5000$. Blau-Maximum bei $\lambda = 4550$.

Tabelle XXVII.

Erythrosin-Schleussner-Platte. — Gitterspectrum, kürzere Belichtung.

Exposition	Schwärzung bei der Wellenlänge λ =																	
	6000	5900	5800	5700	5600	5500	5400	5300	5200	5100	5000	4900	4800	4700	4600	4500	4400	4300	4200
18 Sec. . .	—	—	—	0,35	0,42	0,35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30 „ . .	—	—	0,36	0,46	0,52	0,47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
49 „ . .	—	—	0,39	0,60	0,70	0,64	0,45	—	—	—	—	—	—	—	0,41	—	—	—	—
1 Min. 19 „ . .	—	—	0,49	0,76	0,90	0,74	0,60	0,45	0,40	—	—	—	—	0,45	0,45	0,41	0,40	—	—
2 „ 8 „ . .	—	0,40	0,62	0,95	1,11	0,95	0,71	0,53	0,42	0,44	0,43	—	0,40	0,50	0,52	0,49	0,46	0,40	—
3 „ 28 „ . .	—	0,46	0,85	1,20	1,35	1,29	0,88	0,66	0,54	0,47	0,44	0,45	0,45	0,61	0,70	0,63	0,55	0,45	0,41
5 „ 39 „ . .	—	0,56	1,01	1,42	1,56	1,47	1,09	0,83	0,69	0,59	0,51	0,51	0,63	0,79	0,86	0,81	0,73	0,59	0,47
9 „ 9 „ . .	0,37	0,66	1,10	1,55	1,75	1,61	1,2	0,87	0,72	0,64	0,60	0,57	0,68	0,85	0,91	0,85	0,78	0,64	0,54
14 „ 54 „ . .	0,45	0,85	1,65	1,76	2,20	1,75	1,7	1,45	1,06	0,88	0,76	0,77	0,95	1,15	1,35	1,30	1,01	0,88	0,78

Maximum bei $\lambda = 5500$. Minimum bei $\lambda = 5600$. Blau-Maximum $\lambda = 4500 - 4700$.

In ganz analoger Weise verglich der Verfasser das Verhalten einer Eosin-Ammoniak-Badeplatte mit einer Erythrosin-Badeplatte. Es ist nämlich durch die Untersuchungen von P. Ruh[1]) festgestellt, dass das Erythrosin (Tetrajodfluoresceïnnatrium) zur günstigsten sensibilisirenden Wirkung auf Bromsilber-Gelatineplatten gebracht werden kann, wenn man die Platten zuerst durch 2 Minuten in verdünntem Ammoniak (2 ccm Ammoniakflüssigkeit auf 100 ccm Wasser) badet, dann in ein Gemisch von 100 ccm Wasser, 2 ccm Ammoniak und 6 ccm Erythrosinlösung (1 : 500) während 2 Minuten badet. In ähnlicherweise kann man auch Eosin (Tetrabromfluoresceïnnatrium) zur besten Wirkung bringen, wenn auch die Empfindlichkeit im Gelbgrün bei letzterem nur beiläufig ein Viertel des ersteren beträgt; bei Abwesenheit von Ammoniak sind die Verhältnisse wesentlich ungünstiger.[2])

Derartige Badeplatten wurden im Gitterspectrographen belichtet und Opacitätsmessungen gemacht, deren Resultate in Tabelle XXVIII wiedergegeben sind. Es sei bemerkt, dass die Erythrosinplatte (Tabelle XXVI) und die Eosinplatte (Tabelle XXVIII) gleichzeitig verarbeitet wurden, somit sind die Resultate unmittelbar vergleichbar.

Der Vergleich verschiedener Erythrosin- und Eosinplatten ist für die Praxis interessant, weil zur Herstellung von Dreifarben-Negativen und anderen auch solche Platten hinter grünen Lichtfiltern verwendet werden. An der K. K. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, dass Eosin-Badeplatten hinter grünen Lichtfiltern die grünen Bildstellen gleichsam schärfer aus der polychromen Umgebung herausgeschnitten und präciser im photographischen Negative wiedergeben als Erythrosin-Badeplatten. Ein Blick auf die Curven in Tafel XVI gibt die Erklärung zu dieser Erfahrungsthatsache. Die Eosinplatte gibt einen schmäleren grünen Bezirk wieder, während Erythrosin nicht nur eine breitere Spectralregion umfasst, sondern auch in dem in Tafel XVI vorgeführten Falle bei längerer Belichtung Mangel an Contrasten in den hohen Lichtern aufweist.

Die Erythrosin-Ammoniak-Badeplatte hat wohl die grösste Lichtempfindlichkeit im Gelbgrün; sie ist grösser als bei Erythrosin-Emulsion (in der Substanz gefärbt) und ist — wie erwähnt — auch der Eosin-Badeplatte an Empfindlichkeit überlegen. Die hohe Empfindlichkeit ist aber in ersterem Falle mit der unangenehmen Eigenschaft verknüpft, dass die starken Belichtungen rasch die Phänomene der Ueberexposition und Solarisation geltend machen, d. h. dass die Gradation in hohen Lichtern mangelt und Monotonie auftritt. Nur wenn man die genügend kurze, correcte Exposition trifft, ist die Gradation eine gute.

Es geht aus allen diesen Befunden hervor, dass streng genommen jede photographische Platte eine besondere charakteristische Schwärzungscurve für die einzelnen Strahlen verschiedener Wellenlänge hat.[3])

Bei der Sensitometrie gewöhnlicher Platten ist das ziemlich constante Blau-Maximum mit den analog wirkenden Nachbarbezirken (Blauviolett) für den Verlauf der charakteristischen Curve maassgebend; in diesem Sinne gibt die Prüfung mit der Benzinkerze ein befriedigendes Bild über das Verhalten der Bromsilber-Gelatine gegen blauviolette Strahlen, welche dem Maximum seiner Eigenempfindlichkeit im Spectrum entsprechen.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 480; Phot. Corresp. 1898. S. 243.

2) Bei Eosin wirkt Ammoniakzusatz ziemlich auffallend. Erythrosin ist in seiner sensibilisirenden Wirkung für Bromsilber-Gelatine weniger von Ammoniakzusatz abhängig.

3) Wahrscheinlich ist auch der Werth für p in der Formel $i \cdot t^p$, sowie der Einfluss des Intermittirens in ähnlicher Weise variabel.

Tabelle XXVIII.

Eosin - Badeplatte mit Ammoniakvorbad.

Exposition	Schwärzung bei der Wellenlänge $\lambda =$																				
	5900	5800	5700	5600	5500	5400	5300	5200	5100	5000	4900	4800	4700	4600	4550	4500	4400	4300	4200	4100	4000	3900
1 Min. 16 Sec.	—	—	—	0,31	0,54	0,62	0,48	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 „ 7 „	—	—	0,22	0,44	0,82	0,86	0,69	0,39	0,29	0,25	—	—	0,23	0,29	0,26	0,29	0,27	—	—	—	—	—
3 „ 27 „	—	—	0,27	0,75	1,07	1,09	0,89	0,71	0,39	0,28	0,29	0,29	0,33	0,36	0,39	0,40	0,33	0,29	—	—	—	—
5 „ 36 „	—	0,22	0,41	0,97	1,35	1,40	1,25	0,85	0,52	0,42	0,36	0,38	0,49	0,61	0,63	0,61	0,56	0,41	0,33	0,27	—	—
9 „ 5 „	—	0,27	0,60	1,27	1,50	1,48	1,40	1,19	0,83	0,64	0,50	0,51	0,70	0,80	0,84	0,83	0,79	0,65	0,46	0,37	0,29	—
14 „ 46 „	0,21	0,33	0,84	1,42	1,57	1,55	1,54	1,40	1,06	0,84	0,71	0,75	0,91	1,03	1,07	1,09	1,06	0,88	0,66	0,49	0,34	0,27
24 „	0,25	0,49	1,06	1,55	1,66	1,65	1,63	1,49	1,36	1,15	0,90	0,93	1,14	1,28	1,30	1,35	1,25	1,10	0,88	0,75	0,40	0,33
39 „	0,29	0,69	1,34	1,63	1,76	1,74	1,66	1,62	1,50	1,35	1,14	1,20	1,43	1,54	1,55	1,54	1,49	1,31	1,11	0,87	0,56	0,40
63 „	0,44	0,88	1,46	1,75	1,78	1,82	1,78	1,72	1,62	1,49	1,43	1,45	1,60	1,70	1,73	1,72	1,64	1,52	1,29	0,94	0,78	0,53

Tabelle XXIX.

Congorothplatte 2% Congorothlösung (1 : 500) + Ammoniak.

Exposition	Schwärzung bei der Wellenlänge $\lambda =$																						
	6200	6100	6000	5900	5800	5700	5600	5500	5400	5300	5200	5100	5000	4900	4800	4700	4600	4500	4400	4300	4200	4100	4000
3 Min. 27 Sec. . .	—	—	—	—	—	0,23	0,25	0,25	0,24	0,20	0,12	0,22	—	—	0,24	0,17	0,17	0,27	0,24	0,23	—	—	—
5 „ 36 „ . .	—	—	—	0,27	0,27	0,30	0,34	0,34	0,27	0,22	0,27	0,23	0,23	0,23	0,24	0,27	0,37	0,43	0,33	0,33	0,23	—	—
9 „ 5 „ . .	—	—	0,27	0,36	0,37	0,49	0,55	0,55	0,45	0,36	0,34	0,29	0,27	0,29	0,36	0,46	0,60	0,89	0,49	0,36	0,27	—	—
14 „ 46 „ . .	—	0,29	0,33	0,45	0,61	0,75	0,76	0,77	0,74	0,64	0,51	0,44	0,35	0,49	0,64	0,85	1,31	0,96	0,84	0,65	0,43	0,34	0,30
24 „	0,27	0,33	0,46	0,66	0,80	0,95	1,00	1,01	1,00	0,84	0,80	0,69	0,65	0,80	1,04	1,35	1,45	1,44	1,30	1,00	0,74	0,59	0,33
39 „	0,36	0,49	0,74	0,90	1,01	1,20	1,20	1,20	1,20	1,12	1,00	0,94	0,89	1,20	1,40	1,74	1,89	1,83	1,69	1,54	1,12	0,76	0,49
63 „	0,45	0,61	0,85	1,02	1,25	1,38	1,42	1,49	1,36	1,29	1,20	1,09	1,06	1,37	1,67	1,84	2,17	2,15	1,87	1,71	1,40	1,00	0,69

Maximum bei $\lambda = 5500$ (Grün). Minimum bei $\lambda = 5000$. Zweites Maximum bei $\lambda = 4500$ bis 4600 (Blau).

Anders verhält es sich mit orthochromatischen Platten, welche je nach der Natur des sensibilisirenden Farbstoffes, seiner Concentration, Wirkungsdauer u. s. w. ein enorm schwankendes Verhalten gegen das Spectrum aufweisen.

Ueber die Lage des Maximums und die relative Empfindlichkeit der sensibilisirten Platten gegen Orange, Gelb oder Grün einerseits und Blauviolett anderseits gibt die qualitative Prüfung im Spectrographen Aufschluss. Die Kenntniss der Gradation oder charakteristischen Curve erfordert Schwärzungsmessungen.

Um einen Einblick über den Zusammenhang der Gradation photographischer Platten und ihrer Schwärzungscurven im Spectrum zu gewinnen, sensibilisirte der Verfasser eine Bromsilberplatte mit einem mittelmässigen Farbensensibilisator für Gelbgrün, dem Congoroth,[1]) von welchem Verfasser wusste, dass es mangelhafte orthochromatische Wiedergabe farbiger Gemälde bewirkt und etwas zu flauer Gradation in der Wiedergabe des Farbentonwerthes neigt.

Die Platte wurde in einem Bade von 100 ccm Wasser, 2 ccm Congorothlösung (1 : 500) und 2 ccm Ammoniak 3 Minuten lang gebadet,[2]) getrocknet und dann mit der in Tabelle XXVI gemessenen Erythrosinplatte gleichzeitig untersucht.

Die Schwärzungszahlen für verschiedene Wellenlängen im Spectrum bei steigender Exposition sind in vorstehender Tabelle XXIX enthalten.

Die Empfindlichkeitscurve der Congorothplatte gegen das Spectrum siehe Tafel XIV und überdies die charakteristischen Schwärzungscurven für blaues Licht ($\lambda = 4500$ bis 4600) und für gelbgrünes Licht an der Stelle der Maximalwirkung ($\lambda = 5500$ und die benachbarten Stellen $\lambda = 5600$ und 5400) siehe Tafel XV (Mittel mehrerer Versuche).

Aus diesen Befunden geht hervor, dass Congoroth wohl gut für Gelbgrün sensibilisirt, aber bei weitem nicht so gut wie Erythrosin; dies geht aus der geringen Maximalerhebung der Sensibilisirungscurve im Gelbgrün im Vergleich zur starken Blauwirkung hervor. Die Congoplatte war länger entwickelt worden als die Erythrosinplatte, um das Sensibilisirungsband kräftiger zu erhalten, weshalb auch die (an und für sich grössere) Blau-Empfindlichkeit um so stärker hervortrat.

Aus der charakteristischen Schwärzungscurve der Congorothplatte geht hervor, dass mit verlängerter Belichtung die Blauwirkung immer mehr die Grüngelbwirkung überholt. Dies erklärt die schlechte praktische Verwendbarkeit der Platte, welche bei verschiedener Belichtung in scheinbar unregelmässiger Weise den Farbentonwerth bald mehr, bald weniger schlecht wiedergibt.

Hiermit ist auch der experimentelle Beweis für die vom Verfasser ausgesprochene Ansicht[3]) erbracht, dass nur jene orthochromatischen Platten (z. B. gelbempfindliche) correcte Negative liefern, welche in der Region ihrer Farbensensibilisirung (z. B. im gelben Lichte) bei zunehmender Lichtintensität eine Schwärzungszunahme beim Entwickeln erfahren, welche annähernd proportional der Schwärzungszunahme des reinen Bromsilbers unter dem Einflusse von weissem (oder besser blauviolettem) Lichte ist.

---

1) Congoroth und seine Verwandten beschrieb Eder zuerst als mittelgute Sensibilisatoren für Bromsilber-Gelatine (Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. 10. Juni 1886).

2) Congoroth ohne Ammoniak wirkt mittelmässig; weniger gut als mit Ammoniak; es wirkt weniger als Eosin mit Ammoniak und viel schlechter als Erythrosin.

3) Phot. Corresp. 1899, S. 316.

Für die rasche Beurtheilung des Werthes einer orthochromatischen Platte sind jedoch progressive Belichtungsreihen und Schwärzungsmessungen an entsprechend vielen Stellen bestimmter Wellenlänge im Spectrum zu zeitraubend.

Wenn daher die Stelle des Sensibilisirungsbandes einer orthochromatischen Platte im Spectrographen qualitativ genau bekannt ist,[1]) so genügt es, die charakteristische Schwärzungscurve

1. für den weniger brechbaren Spectralbezirk von Grün bis Gelb und Orangeroth summarisch zu ermitteln, weil dort nur das Farbensensibilisirungs-Maximum und die benachbarten Stellen sich geltend machen;

2. die Schwärzungscurve für das gesammte weisse Licht (respective Bogenlicht), also für die grüngelbe bis orangerothe Zone inclusive der blauvioletten zu ermitteln, und eventuell

3. für die Empfindlichkeit gegen Blauviolett allein.

Die sub 1 erwähnte Versuchsreihe kann durch Vorschalten von gelben Lichtfiltern erfolgen, wozu der Verfasser früher eine 1 cm dicke Schicht einer 1 procentigen Lösung von Kaliumbichromat (1 : 100) vorgeschlagen hat[2]) und neuerdings auch eine ebenso dicke Lösung von 4 procentigem Kaliummonochromat in Anwendung brachte.

Diese gelben Lichtfilter absorbiren alle blauvioletten (inclusive den ultravioletten) Strahlen und lassen Roth, Orange, Gelbgrün fast ungeschwächt durch. Während die grüne Region des Absorptionsspectrums beim 1 procentigen Kaliumbichromat schon erhebliche Lichtverluste zeigt (von $\lambda = 5300$ und 5200 gegen Blau), ist dieselbe Zone im Absorptionsspectrum des 4 procentigen Kaliummonochromats noch sehr lichtstark;[3]) durch letzteres dringt übrigens das Roth von A angefangen bis E fast ungeschwächt durch[4]) und auch die Region bei $\lambda = 5200$ bis 5100 wird wenig geschwächt, dagegen das Blauviolett gut abgeschnitten (vergl. Fig. 28).

Da diese gelben Lichtfilter alle blauvioletten Strahlen des Spectrums genügend scharf absorbiren,[5]) so kommt nun die Empfindlichkeit des Sensibilisirungsbandes

---

1) Die Ermittlung der Lage des Sensibilisirungsbandes einer orthochromatischen Platte muss stets allen anderen Proben vorausgehen.

2) III. Congress für angewandte Chemie 1898 (Phot. Corresp. 1898, S. 478).

3) Hierauf hat K. Vierordt in seiner Abhandlung „Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren" 1873, S. 90, hingewiesen. Durch Photographiren dieser Absorptionsspectren auf Erythrosinplatten fand Verfasser dasselbe Resultat. Eine 0,1 procentige Lösung von Kaliumbichromat lässt wesentlich mehr Blaugrün bis Hellblau durch, als 4 procentiges Monochromat. (In dem Werke von G. und H. Krüss: „Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse", 1891, S. 41 sind die Absorptionscurven des Monochromates nach Vierordt's Messungen im rothen Bezirke ungenau reproducirt.)

4) Für das menschliche Auge wird die Wirkung des Roth durch das wenig geschwächte complementäre Grün ausgelöscht und man nimmt den Effect der gelben Strahlen wahr, wodurch die Monochromatlösung den Eindruck eines reinen gelben Farbentones macht, trotzdem nahezu das halbe sichtbare Spectrum fast ungeschwächt die Lösung passirt.

5) Für die vorliegenden Sensitometerproben kommt die ziemlich schwache Scheiner'sche Bezinkerze in 1 m, höchstens $\frac{1}{3}$ m Abstand bei einer Belichtungszeit von 1 Minute in Betracht. Bei diesen Belichtungen übt sowohl die 1 procentige Bichromat-,

(welches zuvor spectrographisch in seiner Sensibilisirungscurve festgelegt werden muss) exclusive der Eigenempfindlichkeit des reinen Bromsilbers zum Ausdrucke. Eine Probe ohne Gelbfilter gibt die Gesammtempfindlichkeit der Platte für die Sensibilisirungsstelle und inclusive der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers im Blauviolett.

Dabei ist vorausgesetzt, dass man den Lichtverlust ziffernmässig kennt, welchen das Lampenlicht beim Durchgange durch die gelbe Chromatlösung (gesammter Lichtverlust durch Reflexion und Absorption) erleidet. Diese Grösse ermittelte der Verfasser mittels eines kleinen Gitterspectrographen, welcher das Spectrum erster Ordnung

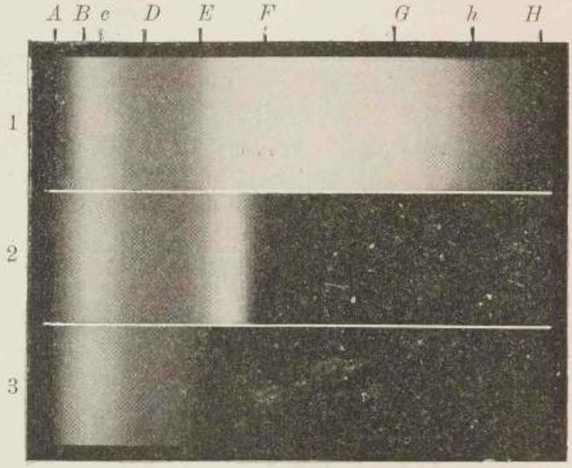


Fig. 28.

1. Spectrum von Gaslicht (durch eine mit Wasser gefüllte Absorptionswanne auf eine mit „Wollschwarz" sensibilisirte Platte fallend). — 2. Dasselbe, nach Durchgang durch eine 1 cm dicke Schicht von 4 procentiger Kaliummonochromatlösung. — 3. Dasselbe, nach Durchgang durch 1 procentige Kaliumbichromatlösung, von derselben Dicke.

von Roth bis Ende des Violett auf eine 30 cm lange Platte entwarf. Es wurde auf eine Gas-Argandflamme (segenannter Siemens'scher Präcisionsbrenner) eingestellt und farbenempfindliche Platten sowohl mit, als ohne gelbes Lichtfilter in Grenzen von 1 bis 10 Minuten belichtet, zugleich entwickelt, im Mikrophotometer die Stellen der Maximalwirkung der einzelnen Streifen gemessen, ebenso die Nachbarstellen von 30 zu 30 Angström'schen Einheiten und dann die Expositionszeiten gesucht, welche gleichen Lichteffecten entsprechen.

Die Versuche ergaben für eine Steinheil'sche planparallele Wanne mit 4 mm dicken, weissen Spiegelscheiben und einer 1 cm dicken Schicht von Kaliumbichromat-

---

als die 4 procentige Monochromatlösung eine genügend absorbirende Wirkung von Blau bis Ultraviolett aus, so dass eine reine Bromsilberplatte hierbei keine Bildspur gibt. Die Bichromatlösung schützt rapide reine Bromsilberplatten bei Scheiner-Sensitometerproben bei $^1/_3$ m Kerzenabstand sogar während 15 Minuten langer Belichtungsdauer; die 4 procentige Monochromatlösung aber zeigte bei einem Versuche schwach 7 Grad Scheiner an, welche auf die Wirkung des blaugrünen Lichtes nächst $\lambda = 5100$ zurückzuführen sind. Da alle einschlägigen Sensitometerproben orthochromatischer Platten aber nur bei 1 Minute langer Belichtung ausgeführt werden, so kommt die Empfindlichkeit des reinen Bromsilbers hinter diesen Gelbscheiben nicht zur Geltung.

lösung (1 : 100) für Benzin- oder Gaslicht in der Region von Orangeroth bis Grün eine von Roth bis zu der Wellenlänge $\lambda = 5300$ oder 5200 mittlere Schwächung des einfallenden Lichtes bei einer Versuchsreihe von 1 auf 0,82, bei einer zweiten Reihe von 1 auf 0,76, also im Mittel durchschnittlich auf 0,79. Für eine 4procentige Kaliummonochromatlösung in 1 cm dicker Schicht ergab sich eine ebensolche Schwächung für eine weiter aus Grün sich erstreckende Spectralregion (bis circa $\lambda = 5000$). Darüber hinaus, weiter gegen Blau, wird die Schwächung rasch eine bedeutende.

Diese Zahl ergibt die Correctur, um welche man die Sensitometeranzeige hinter dem Filter erhöhen muss, um sie auf frei einfallendes, ungeschwächtes Licht der genannten Spectralregion zu beziehen.

Da beim Scheiner'schen Sensitometer eine Nummer zur nächsten im Lichtintensitätsverhältnisse 0,78 zu 1 steigt, so nähert sich die Correctur innerhalb der Beobachtungsfehler sehr 1 Grad Scheiner. Die Correctur erfolgt also mit genügender Genauigkeit, wenn man die Sensitometeranzeige einer orthochromatische Platte hinter dem genannten Gelbfilter im Scheiner'schen Sensitometer ermittelt und die abgelesene Zahl um 1 Grad Scheiner erhöht. Das Resultat entspricht dem Schwellenwerthe der Farbenempfindlichkeit in der Region der Sensibilisirung; auch die charakteristischen Schwärzungscurven für Grün, Gelb und Orangeroth können auf diese Weise construirt werden.

Um die Beurtheilung der Art und Genauigkeit dieser Messungen der Schwächung des Lampenlichtes durch die 1procentige Bichromatlösung zu ermöglichen, theilt Eder die Messungen des Lichtverlustes einer kleinen Zone von der Wellenlänge $\lambda = 5660$ bis 5570 mit (Tabelle XXX), wenn eine Erythrosinplatte benützt wurde; sie hatte das Maximum der Sensibilisirung gegen Lampenlicht bei $\lambda = 5600$.

Tabelle XXX.

Belichtungszeit in Minuten	Aufnahmen im kleinen Gitterspectrographen (Gaslicht)							
	mit 1 cm dicker Kaliumbichromatlösung (1 : 100)				ohne Lichtfilter			
	Schwärzung für die Wellenlänge							
	5660	5630	5600	5570	5660	5630	5600	5570
1	0,71	0,72	0,72	0,69	0,73	0,77	0,80	0,79
2	0,88	0,90	0,89	0,87	0,95	1,00	1,01	1,00
3	1,03	1,05	1,06	1,05	1,10	1,15	1,20	1,20
4	1,12	1,15	1,19	1,12	1,26	1,31	1,29	1,30
5	1,21	1,22	1,30	1,20	1,30	1,42	1,43	1,41
6	1,30	1,30	1,35	1,25	1,37	1,50	1,52	1,49
7	1,37	1,40	1,43	1,29	1,45	1,55	1,62	1,56
8	1,50	1,50	1,54	1,37	1,54	1,65	1,79	1,73
9	1,55	1,55	1,60	1,41	1,63	1,69	1,90	1,79
10	1,61	1,67	1,67	1,45	1,67	1,83	1,92	1,85

Ist die Correctionszahl von 1 Grad Scheiner für den durchschnittlichen Lichtverlust durch Vorschalten der Chromatwanne gegeben, so kann man mit genügender Genauigkeit die Differenz der Gesammtempfindlichkeit einer orthochromatischen Platte

(wir wollen sie A nennen) zwischen der Empfindlichkeit derselben Platten mit vorgeschaltenem Lichtschirme (a) (ferner vielleicht mit der Empfindlichkeit hinter Blauscheiben u. s. w.) ermitteln. Bei einer gewöhnlichen Platte wird a = Null sein, d. h. die Gesammtempfindlichkeit ist auf Rechnung des blauen Spectralbezirkes zu setzen. Bei einer guten orthochromatischen Platte wird a eine ansehnliche Grösse erreichen; je mehr die Sensitometerzahl für gelbe Lichtfilter (a) sich der Sensitometerzahl für die Gesammtempfindlichkeit (A) nähert, desto mehr dominirt die Farbenempfindlichkeit im Hellgrün bis Orange.[1]) Die Differenz $A - a$ ist somit eine für die Beurtheilung einer orthochromatischen Platte wichtige Grösse.

Es war nun die Frage zu entscheiden, ob die 1 procentige Kaliumbichromatlösung als Lichtfilter für alle Fälle genügt, oder ob die merkliche Schwächung des grünen Lichtes durch das Bichromat nicht vielleicht Störungen bei der Prüfung orthochromatischer Platten verursacht, welche das Sensibilisirungsmaximum weiter gegen Grün haben.

Tabelle XXXI.

Secunden-Meter-Kerzen	Scheiner-Grade $^1/_3$ m Lichtabstand, 1 Minute Belichtung	Reine Bromsilberplatte frei belichtet	Bromsilberplatte, gebadet mit: Erythrosin		Eosin und Ammoniak	
			frei belichtet	hinter 1 procent. Kaliumbichromat	frei belichtet	hinter 1 procent. Kaliumbichromat
0,38	15	—	0,33	—	—	—
0,48	14	—	0,36	—	—	—
0,61	13	—	0,42	0,26	—	—
0,78	12	—	0,50	0,30	—	—
0,99	11	0,27	0,64	0,34	0,28	—
1,3	10	0,30	0,81	0,41	0,33	—
1,6	9	0,33	0,97	0,52	0,39	—
2,0	8	0,40	1,29	0,65	0,46	—
2,6	7	0,50	1,54	0,82	0,57	—
3,3	6	0,64	1,82	1,00	0,71	—
4,2	5	0,75	2,09	1,21	0,87	—
5,4	4	0,89	2,42	1,47	1,09	—
6,9	3	1,09	2,7	1,74	1,31	—
8,8	2	1,25	undurchsichtig	1,98	1,55	—
11,2	1	1,42		2,25	1,79	0,26
14,3	a	1,52		2,5	1,93	0,29
18,2	b	1,65		2,8	2,10	0,30
23,2	c	1,75		—	2,25	0,33

Die Experimente zeigten, dass alle roth-, orange-, gelb- und gelbgrünempfindlichen Platten (z. B. Erythrosin) ihr Sensibilisirungsmaximum hinter 1 procentiger Bichromatlösung voll zur Geltung bringen. Bei Eosinplatten, deren Sen-

1) Die Lage des Sensibilisirungsbandes ist natürlich im Spectrographen genau zu ermitteln und wird als bekannt vorausgesetzt.

sibilisirungsmaximum weiter gegen **Grün** liegt und deshalb in jene Spectralregion zu liegen kommt, wo Bichromat das grüne Licht der Benzinkerze schon merklich dämpft, beeinträchtigt dieses Lichtfilter die Genauigkeit der Sensitometeranzeige (bei Monochromatlösung als Lichtfilter ist dies nicht der Fall).

Dies geht aus Tabelle XXXI deutlich hervor, in welcher Eder's Schwärzungsmessungen einer reinen Bromsilberplatte, einer Erythrosin- und Eosinplatte mit und ohne Kaliumbichromatfilter mitgetheilt sind.

Die Tabelle XXXI zeigt, dass eine reine Bromsilberplatte bei Kerzenlicht merklich weniger empfindlich ist, als eine gut für Gelbgrün sensibilisirte Erythrosin-Badeplatte (Ammoniakvorbad und ammoniakalisches Erythrosinbad); die letztere Platte weist eine dreimal grössere Lichtempfindlichkeit gegen Kerzenlicht auf, als die ursprüngliche reine Bromsilberplatte, was auch mit den Beobachtungen der photographischen Praxis vollständig übereinstimmt. Hinter einem Bichromatschirme wird die Erythrosinplatte bei Scheiner-Kerze (1 m Abstand, 1 Minute) eine Empfindlichkeit $A = 15$ Grad zeigen, dann gibt sie hinter Bichromatschirmen direct beobachtet 11 Grad Scheiner, somit nach Vornahme der Correctur durch Addiren von 1 Grad Scheiner die Gelbgrün-Empfindlichkeit $a = 12$ Grad (bis 13 Grad) Scheiner.

Die Differenz $A - a$ ist somit bei dieser Sorte von orthochromatischen Platten $= 3$ Grad Scheiner. Dieser Zahlenwerth entspricht einer guten „orthochromatischen“ Wirkung der Platten, jedoch ist bei solchen Platten die Gelbgrün-Empfindlichkeit noch immer nicht hoch genug, um farbentonrichtige Aufnahmen bei Tageslicht ohne Gelbscheibe machen zu können.

Die relativ hohe Gelbgrün-Empfindlichkeit, welche durch diese Sensitometeranzeigen kund gethan wird, ist auch durch die Spectrosensitometrie (siehe Tafel XII) bestätigt; sie ist somit als zutreffend zu bezeichnen.

Weit ungünstiger steht es mit der Prüfung von Eosinplatten hinter einem Schirm von 1procentiger Kaliumbichromatlösung. Sie erscheinen hierbei sehr unempfindlich, so dass die Sensitometeranzeige hinter Bichromatschirmen nur $^1/_{14}$ der Empfindlichkeit bei freier Belichtung angibt.

Eosinplatten hinter Bichromatfilter stehen hinter Erythrosinplatten an Empfindlichkeit sogar um das 18fache zurück, d. h. erstere geben $^1/_{18}$ der Empfindlichkeit von letzteren im Sensitometer an. Diese Anzeige ist insofern falsch, als die Spectrosensitometrie correct angibt, dass die Sensibilisirung im Grün bei Eosin circa $^1/_4$ jener beträgt, welche Erythrosin für Gelbgrün äussert. Der Grund dieser irreführenden Anzeige liegt darin, dass die Bichromatlösung das Grün der Lichtquelle zu sehr gedämpft hat.

Dies bewog den Verfasser, das Bichromatfilter für diese Proben aufzugeben und nur die 4procentige Kaliummonochromatlösung in 1 cm dicker Schicht zu jenen Sensitometerproben zu verwenden, bei welchen der Verfasser das Sensibilisirungsband getrennt von der Gesammtempfindlichkeit und der Blau-Empfindlichkeit messen wollte. Prüft man Eosinplatten, Erythrosinplatten und andere weiter gegen Gelb, Orange oder Roth sensibilisirte Platten hinter diesem Monochromatfilter, so schneidet man mit genügender Präcision die Zone der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers (im Blauviolett) ab und kann die Empfindlichkeit des Sensibilisirungsbandes ohne störende Nebeneinflüsse messen.

Die mit Benützung der Kaliummonochromatwanne gewonnenen Sensitometerresultate stimmen mit den Ergebnissen praktischer photographischer Expositionsversuche, sowie der Spectrosensitometrie befriedigend überein.

Dies zeigen nachfolgende Versuche.

Corrigirt man die Rubrik III (Tabelle XXXII) durch Addiren von 1 Grad Scheiner, so ergibt sich, dass die sensitometrische Anzeige hinter Monochromat um 1 Grad Scheiner oder sogar etwas weniger hinter der Sensitometeranzeige bei frei einstrahlendem Benzinkerzenlicht zurückbleibt. Das ist ein Kriterium für die hohe Sensibilisirungswirkung des angewendeten Farbstoffes für die weniger brechbaren Strahlen (in diesem Falle gelbgrün).

Tabelle XXXII.

Secunden-Meter-Kerzen	Scheiner-Grade 1/3 m Lichtabstand, 1 Minute Belichtung	Reine Bromsilberplatte I	Gute Erythrosinplatte des Handels: frei belichtet II	Gute Erythrosinplatte des Handels: hinter 4 procent. Kaliummonochromat III
0,38	15	—	0,36	—
0,48	14	—	0,41	0,35
0,61	13	—	0,44	0,37
0,78	12	—	0,52	0,42
0,99	11	0,31	0,55	0,48
1,3	10	0,35	0,61	0,55
1,6	9	0,40	0,69	0,63
2,0	8	0,45	0,75	0,70
2,6	7	0,53	0,85	0,77
3,3	6	0,65	0,97	0,85
4,2	5	0,75	1,05	0,91
5,4	4	0,85	1,16	1,04
6,9	3	0,94	1,27	1,14
8,8	2	1,07	1,33	1,25
11,2	1	1,15	1,36	1,32
14,3	*a*	1,21	1,40	1,37
18,2	*b*	1,30	1,44	1,39
23,2	*c*	1,40	1,45	1,42

Die Erythrosinplatten geben hinter Monochromatfilter nahezu dieselbe Sensitometeranzeige als hinter Bichromatfilter, somit kann man auch für diese und andere gelbgrün-, gelb-, orange- oder rothempfindliche Platten bei der Verwendung der 4procentigen Kaliummonochromatlösung in 1 cm dicker Schicht (mit Correctur von + 1 Grad Scheiner) bleiben.

Bei praktisch verwendeten Rothsensibilisatoren, wie Nigrosin, Diazoschwarz, Wollschwarz (siehe E. Valenta, Phot. Corresp., 1898 und 1899) ergibt sich eine Differenz von $A - a = 5$ bis 13 Grad Scheiner.

Bei mittlerem Sensibilisirungseffect ist die Differenz $A - a = 2$ bis 3 Grad Scheiner in beiden Fällen. In besonders günstigen Fällen fand der Verfasser sogar die Differenz $A - a$ noch kleiner, nämlich 1 bis 2 Grad Scheiner, ja bei Erythrosinsilberplatten ist die Gelbgrün-Empfindlichkeit mitunter so hoch und die Blau-Empfindlichkeit so gedrückt (namentlich wenn gelbe Farbstoffe der Emulsion selbst beigemischt werden, was bei gewissen Handelssorten von orthochromatischen Platten geschieht), dass die Empfindlichkeit mit und ohne Monochromat-Lichtfilter nahezu dieselbe Sensitometeranzeige (Differenz kaum 1/2 Grad Scheiner) geben.

Aus diesen Tabellen XXXI, XXXII, XXXIII kann man ferner entnehmen, dass die Gradation der reinen Bromsilberplatte mit der von derselben Musteremulsion hergestellten Erythrosinplatte annähernd übereinstimmt, während die Eosinplatte etwas härter arbeitete; erst bei starken Lichtintensitäten wächst die Intensität des Sensibilisirungsbandes bei Eosin (übrigens auch bei Erythrosinplatten) bedeutend (siehe Tabelle XXXII).

Tabelle XXXIII.

Secunden-Meter-Kerzen	Scheiner-Grade $^1/_3$ m Lichtabstand, 1 Minute Belichtung	Reine Bromsilberplatte I	Eosin-Badeplatte mit Ammoniak: frei belichtet II	Eosin-Badeplatte mit Ammoniak: hinter 4 procent. Kalium-monochromat III
0,610	13	0,40	0,38	—
0,779	12	0,44	0,40	—
0,994	11	0,47	0,45	—
1,263	10	0,54	0,48	—
1,604	9	0,65	0,52	—
2,046	8	0,74	0,58	—
2,614	7	0,83	0,68	—
3,3	6	0,93	0,81	0,36
4,2	5	1,03	0,97	0,40
5,4	4	1,10	1,08	0,49
6,9	3	1,21	1,19	0,52
8,8	2	1,35	1,30	0,60
11,2	1	1,47	1,40	0,66
14,3	*a*	1,50	1,46	0,74
18,2	*b*	1,55	1,53	0,80
23,2	*c*	1,63	1,61	0,86

Eosin-Badeplatten (mit Ammoniakzusatz) geben bei der Prüfung hinter 4procentigem Monochromat (siehe Tabelle XXXIII) eine Sensitometerdifferenz $A - a = 6$ bis 7 Grad Scheiner, was auf eine mittelmässige Grün-Sensibilisirung deutet. Der Vergleich von Eosin- und Erythrosinplatten hinter Monochromatfilter im Scheiner-Sensitometer ergibt das richtige Empfindlichkeitsverhältniss von 1 : 4 oder 1 : 5, welches die Spectralsensitometrie und die praktische Photographie nachweist; die Correctheit der Anzeige der Sensitometerprobe hinter dem Monochromatfilter ist somit befriedigend.

Eine entsprechende Ergänzung liefert die Sensitometrie hinter Blaufilter von Kupferoxydammoniaklösung (3 g Kupfervitriol, 100 ccm Wasser nebst Ammoniak, in 1 cm dicker Schicht), welche ziemlich genau jenen Spectralbezirk durchlässt, welcher die Eigenempfindlichkeit der Bromsilber-Gelatine in Blauviolett dominirend beeinflusst. Der Lichtverbrauch in diesem Blaufilter beträgt für gewöhnliche Bromsilber-Gelatineplatten annähernd 3 Grad Scheiner, um welche Zahl die Sensitometeranzeige (analog wie beim Chromatfilter) corrigirt werden kann, wenn man die Anzeige auf frei einstrahlendes Benzinlicht reduciren will.

Die vom Verfasser empfohlene sensitometrische Probe von orthochromatischen Platten mit und ohne Monochromatfilter, sowie eventuell mit Blaufiltern und dgl. ist zur Orientirung für ihre charakteristischen Eigenschaften somit geeignet. Die auf diese

Weise innerhalb des Rahmens der gewöhnlichen Sensitometrie erhaltenen Angaben gestatten allerdings nur eine annähernde, keineswegs genaue Beurtheilung. Die Schwierigkeit besteht darin, dass die Gradation der orthochromatischen Platten mit und ohne gelbem Lichtfilter nicht immer parallel geht, dass die Anfangswirkung der Belichtung bei verschiedenen orthochromatischen Platten je nach der Natur des Farbstoffes verschieden ist und dass bei geringer Lichtintensität Farbensensibilisatoren sehr geringe Wirkung zeigen, welche bei intensiver Anfangswirkung des Lichtes recht gut entsprechen. Deshalb kann man den Effect der Lichtwirkung für freies Kerzenlicht und solches hinter gelben Wannen nicht kurzweg eindeutig durch eine bestimmte Anzahl von Sensitometergraden ausdrücken. Für genauere Angaben wird die Construction der charakteristischen Curve der Platte mit und ohne Gelbwanne bei verschiedenen Lichtintensitäten unerlässlich sein und es sind die hierzu nöthigen Schwärzungsmessungen nothwendig. Je mehr sich die Sensibilisirungszone sensitometrisch dem Verhalten der ursprünglichen Bromsilber-Gelatine nähert, um so leichter wird die Herstellung correcter Negative mit und ohne Farbenfilter gelingen. Bei Prüfung der Wirkungsweise von Sensibilisatoren wird sich die Angabe der gleichzeitig belichteten und entwickelten Mutteremulsion als nützlich erweisen.

Das hier in seinen verschiedenen Consequenzen beschriebene und begründete Sensitometersystem, welches vom Scheiner'schen Sensitometer ausgeht, liegt nunmehr in einer so bequem und sicher zu handhabenden Form vor, dass die Prüfung der Empfindlichkeit von photographischen Platten aller Art, die Wirkung von Sensibilisatoren, Entwicklersubstanzen, Verstärkern, Abschwächern u. s. w. eine wesentliche Förderung erfährt.

XVI. Praktische sensitometrische Probe zur Schätzung der Empfindlichkeit farbenempfindlicher Platten.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, kann man beiläufige Proben über die relative Farbenempfindlichkeit von Platten in folgender Weise anstellen:

Man bestimmt die Lage des Sensibilisirungsmaximums im Spectrographen und erkennt dadurch genau die Art der Farbenempfindlichkeit (Roth-, Gelb-, Grün-Empfindlichkeit gefärbter Platten).

Dann nimmt man eine Probe in Scheiner's Sensitometer bei 1 m Lichtabstand (bei unempfindlichen Platten mit je $1/_3$ m Abstand) und 1 Minute Belichtungszeit vor; hierauf bringt man eine 1 cm dicke Schicht einer Kaliummonochromatlösung (1 Th. Chromat in 25 Th. Wasser) in planparalleler genügend grosser Wanne zwischen Sensitometer und Normallichtquelle und wiederholt die Sensitometerprobe unter genau denselben Verhältnissen, entwickelt beide Proben gleichzeitig (je 5 und eine andere Probe 10 Minuten lang) und fixirt. Da die Gelbwanne das Licht beiläufig um 1 Grad Scheiner schwächt, addirt man zur Sensitometerablesung dieser Art 1 Grad Scheiner. Bezeichnet man die Sensitometer-Empfindlichkeit der Platte ohne Gelbfilter mit A, jene mit Vorschaltung des Gelbfilters mit a, so ist die Differenz $A-a$ bei Platten von sehr guter orthochromatischer Wirkung sehr klein (2 bis 3 Grad, oder weniger); bei minder guten Sensibilisatoren ist $A-a=5$ bis 10 Grad. Man erhält auf diese Weise eine approximative Schätzung des Sensibilisirungseffectes; jedoch ist diese Probe nur für technische Zwecke (nicht für exact wissenschaftliche Präcisionsmessungen) von Werth.

Man kann in ähnlicher Weise den Effect käuflicher Lichtfilter (Roth-, Grün-, Blaufilter) prüfen und dadurch Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Eignung zum Dreifarbendruck gewinnen.

Niemals aber darf man vergessen, dass die Sensitometer-Proben bei Benzinlicht andere relative Werthe orthochromatischer Platten liefern, als jene bei Tages- oder elektrischem Lichte; man kann somit nur auf mehr oder weniger ungenaue Näherungswerthe hoffen. Immerhin werden durch solche Vorproben die endgiltigen Proben bei Aufnahmen im Atelier wesentlich erleichtert.

XVII. Schätzung der Leuchtkraft farbiger Flächen im Zusammenhange mit der orthochromatischen Photographie.

Bei der photographischen Aufnahme farbiger Naturobjecte, Gemälde u. s. w. mittels orthochromatischer Platten kommt die relative Helligkeit der colorirten Flächen in Betracht. Von der relativen Helligkeit der farbigen Flächen, oder sozusagen von ihrer Leuchtkraft ist die photographische Reproduction abhängig.

Es ist daher von Interesse, die optische Helligkeit von farbigen Pigmentschichten im reflectirten Licht kennen zu lernen und daran anknüpfend den photographischen Effect bei ihrer Reproduction mittels orthochromatischer Platten (eventuell unter Heranziehung von farbigen Lichtfiltern) zu untersuchen.

Eine einfache Methode zur Schätzung der Helligkeit von gefärbten Flächen mittels rotirender Scheiben gab Abney.[1])

Bei einer Lichtquelle von geringer Ausdehnung, z. B. einem Kerzenlicht, einer Lampe und den Kohlenspitzen einer Bogenlampe, ist es verhältnissmässig leicht, die Leuchtkraft irgend einer von derselben beleuchteten Fläche zu bestimmen, indem man nur die in der von Abney und Festing in den Phil. Trans. A. 1888 veröffentlichten Abhandlung über Colour Photometry, Theil II angegebene Methode zu befolgen braucht; wenn die Lichtquelle jedoch eine grosse Oberfläche hat, wie z. B. beim Tageslicht der Himmel, so macht die Anwendung des dort beschriebenen Verfahrens viel mehr Schwierigkeiten. Neuerdings machte sich für Abney gelegentlich seiner Untersuchung zum Zwecke Gewinnung geeigneter Farbenfilter zur Herstellung der Negative für den Dreifarbendruck, das Bedürfniss geltend, ein Verfahren zu ermitteln, welches ermöglicht, Ringen von verschiedener Farbe in gewöhnlichem Tageslicht gleiche Leuchtkraft zu verleihen dadurch, dass man sie durchsetzt mit dem gehörigen Betrag von schwarzen Abschnitten rotiren lässt. Die Ringe sind concentrisch und rotiren als Scheibe (Fig. 29 und 30); die Schwierigkeit, welche zu überwinden ist, besteht in der Feststellung des in jeden Ring einzusetzenden schwarzen Stückes.

In der Abhandlung von Abney und Festing über Colour Photometry, Theil III (Phil. Trans. A, 1892) ist nachgewiesen, dass nur ein Strahl des Spectrums, nämlich ein grünlichgelber, hinsichtlich der Zunahme und Abnahme der Leuchtkraft sich genau wie weisses Licht verhält, d. h. wird ein Theil eines weissen Schirmes durch Licht solcher Farbe, ein anderer Theil dagegen mittels weissen Lichtes beleuchtet, so dass die Leuchtkräfte z. B. einer Kerzenstärke gleichkommen, so bleiben sie hinsichtlich der Leuchtkraft, wenn die beiden Strahlen gleichmässig abgeschwächt werden, doch einander gleich, bis das Licht so schwach wird, dass es aufhört einen Reiz auf die Netzhaut auszuüben. Andere diesem Strahl naheliegende Strahlen, sowohl nach dem Roth, wie nach dem Grün hin, ergeben praktisch das gleiche Resultat. Wird jedoch Roth mit Weiss verglichen bei ursprünglich gleicher Leuchtkraft von z. B. einer Kerzenstärke, so bringt eine gleichmässige Abschwächung der Strahlen eine Verschiedenheit der Leuchtkräfte hervor, indem das Roth rascher an Leuchtkraft verliert

1) The Photographic Journal. Juni 1900. Bd. XXIV. S. 319.

als das Weiss. Hinsichtlich des Blaugrün, des Blau und des Violett ist das Umgekehrte der Fall, indem beim Abschwächen der Strahlen das Weiss rascher dunkler wird als die Farbe[1]) (vergl. S. 285).

Weitere ihrem Abschluss nahe Untersuchungen haben ergeben, dass die in Theil III der Colour Photometry angegebenen Beobachtungen zutreffend und zur Lösung der Aufgabe, die Abney sich gestellt hatte, anwendbar sind. — Abney erbrachte in derselben Abhandlung den Nachweis, dass die Farbe von allen Strahlen des Spectrums mit Ausnahme des reinen Roth lange vor dem Erlöschen ihres Lichtes verschwindet, was eine Folge des schwachen auf die Netzhaut ausgeübten Reizes ist. Naturgemäss lässt sich Gleichheit der Leuchtkraft des fraglichen Strahles mit der-

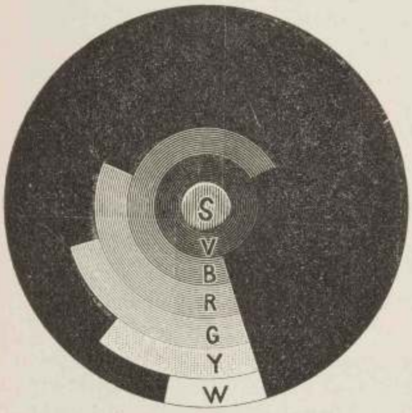


Fig. 29.

S = Achsenmutter.
V = violette Scheibe (Methylviolett).
B = Theil eines blauen Ringes (Französisch-Ultramarin).
R = Theil eines rothen Ringes (Scharlachroth).
G = „ „ grünen Ringes (Smaragdgrün).
Y = „ „ gelben Ringes (Chromgelb).
W = „ „ weissen Ringes.

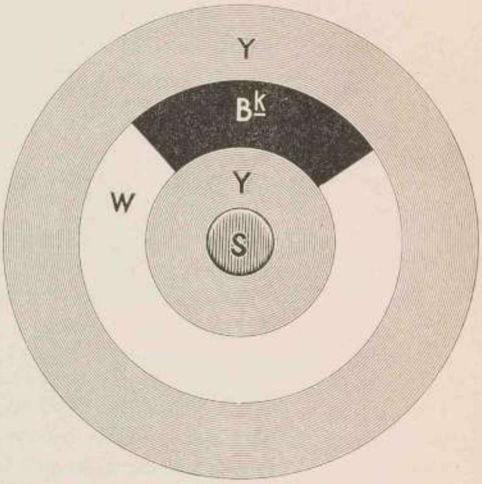


Fig. 30.

YY = gelbe Scheiben.
W = weisse Scheibe.
B^k = schwarze Scheibe.
S = Achsenmutter.

jenigen von Weiss um so leichter herstellen, in dem Maasse wie die Farbe verschwindet. Diese Thatsachen ermöglichten die Aufstellung folgender handlichen Methode. Zur Feststellung der Leuchtkraft jeder beliebigen Farbe geht Abney auf diese Art vor. Man nimmt zwei chromgelbe Scheiben, von denen z. B. eine 8 Zoll, die andere 4 Zoll Durchmesser hat und bringt zwischen sie zwei sich nur theilweise deckende Scheiben von schwarzer und weisser Farbe von 6 Zoll Durchmesser und setzt dann alle vier Scheiben auf einer Rotationsmaschine so rasch in Drehung, dass das Weiss und Schwarz ohne Flimmern ein Grau ergeben, welches dann durch Abänderung des Verhältnisses zwischen dem Weiss und dem Schwarz so gestaltet werden kann, dass es an Leuchtkraft genau dem Gelb gleichkommt. Eine sehr genaue Uebereinstimmung kann man dadurch erzielen, dass man die Scheiben durch ein

1) Vergleiche die Abhandlung E. Albert's, Ueber die Aenderung des Farbentones von Spectralfarben und Pigmenten bei abnehmender Lichtstärke (Annal. d. Phys. u. Chem. 1882, Neue Folge, Bd. XVI). — Ferner: Betzhold, Farbenlehre. 1874.

schwarzes durchsichtiges Medium betrachtet, wie es z. B. das Schwarz auf einer mittels Metol- oder Amidol-Entwickler entwickelten photographischen Platte ist. Der Niederschlag kann so dicht sein, dass die gelbe Farbe praktisch verschwindet; die beiden stumpfen Grau lassen sich dann leicht hinsichtlich der Leuchtkraft in Uebereinstimmung bringen. Die Leuchtkraft des Gelb ausgedrückt in Bruchtheilen derjenigen von Weiss wird durch den Winkel des freiliegenden Weiss, vermehrt um den kleineren vom schwarzen Ring reflektirten Bruchtheil von Weiss angegeben. In gleicher Weise kann man hinsichtlich einer grünen Farbe und ihrer Leuchtkraft die Untersuchung ausführen. Rathsam ist es, für jede Farbe vier oder fünf solcher Beobachtungen anzustellen, wenn man möglichste Genauigkeit zu erzielen wünscht.

Ist die Leuchtkraft dieser beiden Farben bestimmt, so kann man 4 Zoll Durchmesser haltende, sie aufweisende Scheiben zwischen eine blaue und eine graue Scheibe bringen, welche letztere hinsichtlich ihrer Leuchtkraft mit derjenigen eines nach der oben angegebenen Methode aus Weiss und Schwarz gebildeten Grau übereinstimmt. Aus den Winkeln der freiliegenden farbigen und der verminderten weissen und schwarzen Sectoren kann man dann die Leuchtkraft des Blau berechnen. Wenn dies geschehen ist, so kann man zwischen die grüne und die blaue Scheibe eine rothe einschieben und die Leuchtkraft dieser letzteren berechnen. Zur Nachprüfung kann man eine theilweise schwarze, theilweise gelbe Scheibe einschieben und mit der Farbe vergleichen, welche man mittels der eingeschobenen theilweise freiliegenden rothen und grünen Scheiben erhält, von denen natürlich das eine Paar einen grösseren Durchmesser haben muss.

Wie die Bestimmung des Grades der erzielten Genauigkeit ausgeführt wird, mögen folgende Angaben über einen einschlägigen Versuch zeigen, bei welchem mit Bogenlicht gearbeitet und die Messungen so, wie oben angegeben, ausgeführt wurden.

Es wurde festgestellt, dass das Schwarz 3,33 Proc. weisses Licht reflectirte und dass bei gleicher Leuchtkraft des Gelb und der Einheit der eingeschobenen schwarzen und weissen Scheiben vom Schwarz 82 Grad, vom Weiss 278 Grad des Ringes ausgefüllt waren. Daraus ergiebt sich für das Gelb eine Leuchtkraft von 78, wenn diejenige des Weiss gleich 100 gesetzt wird. In ähnlicher Weise wurde für Smaragdgrün die Leuchtkraft 43 gefunden. Zwischen die gelbe und die smaragdgrüne Scheibe wurde eine dunkelblaue und eine graue Scheibe eingeschoben, welche einem aus Schwarz und Weiss gebildeten Grau an Leuchtkraft entsprach. Es ergab sich folgende Gleichung:

$$\begin{matrix} \text{Gelb} & & \text{Grün} & & \text{Blau} & & \text{Weiss} & & \text{Schwarz} & & \text{Weiss} \\ 118 & + & 71 & + & 171 & = & 122 & + & 238 & = & 130. \end{matrix}$$

Für Gelb ist die Leuchtkraft von 118 Grad $= \frac{118}{360} \cdot 78 = 25,6.$

„ Grün „ „ „ „ 71 „ $= \frac{71}{360} \cdot 43 = 8,5.$

„ Weiss „ „ „ 130 „ $= \frac{130}{360} \cdot 100 = 36,1.$

Blau. Die Leuchtkraft von 171 Grad wird deshalb durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$36,1 - (25,6 + 8,5) = 2$$

und es ist daher die Leuchtkraft des blauen Farbstoffes

$$\frac{360}{171} \cdot 2 = 4,2.$$

Die Leuchtkräfte der drei Farbstoffe wurden dann mit derjenigen von Weiss nach der in Theil II der Colour Photometry angegebenen Methode verglichen und ergaben sich wie folgt:

Gelb	77,7.
Grün	4,1.
Blau	43,2.

Es weicht also dieser Befund der Leuchtkraft des Blau von dem nach der neuen Methode gefundenen Ergebniss nur um 0,1 ab, so dass die Annäherung eine sehr befriedigende ist.

Wenn man die Leuchtkräfte der drei Grundfarben bestimmt hat, so kann man diejenigen irgend welcher anderen Farben berechnen, indem man eine der Grundfarben-Scheiben durch eine Scheibe mit der betreffenden, zu prüfenden Farbe ersetzt und ausserdem eine graue Scheibe herstellt, welche einem aus Weiss und Schwarz gebildeten Grau entspricht.

Als wesentlicher Vortheil dieser Methode fällt ins Gewicht, dass dieselbe bei der Benutzung der verschiedensten Lichtquellen, Kerzenlicht, elektrischem Licht oder Tageslicht anwendbar ist; natürlich jedoch wechselt die Leuchtkraft der Farben nach der Qualität und Art des verwendeten Lichtes.

Sind die Leuchtkräfte der Farben bestimmt, so lässt sich die Winkel-Ausdehnung für die Sectoren in Fig. 29 und 30 berechnen, indem man die Leuchtkraft des verwendeten Schwarz mit in Rechnung zieht. Wird die Scheibe um S zum Rotiren gebracht, so muss jede Farbe die gleiche Leuchtkraft zeigen und wenn durch Verwendung eines geeigneten, vor der Linse aufgestellten Farbenfilters auf der photographischen Platte ein Negativbild der Scheibe erzeugt wird, welches in allen seinen Theilen nach der Entwicklung gleiche Dichtigkeit aufweist, so werden sich mittels eines solchen Farbenfilters auf ähnlichen Platten alle aufgenommenen Objecte ohne Rücksicht auf ihre Farben in den richtigen Licht- und Schattenabstufungen wiedergeben lassen.

XVIII. Einfluss verschiedener Farben der Lichtquellen auf ihr photometrisches Verhalten.

Wenn verschiedene Lichtquellen starke Farbenverschiedenheit aufweisen, d. h. bedeutende spectrale Verschiedenheit besitzen, so wird die relative photometrische Intensitätsbestimmung merklich beeinflusst. Miethe fand (Actinometrie astronomisch-photogr. Fixsternaufnahmen. Rostock. 1890. S. 53 und 55), dass die photochemische Wirkung einer gewissen Menge Lichtes von der Wellenlänge λ und einer Menge Lichtes von der Wellenlänge λ' für verschiedene Vielfache dieser Lichtmenge sich nicht gleichen und dass demzufolge rothe Sterne je nach der Expositionszeit, welche man bei den photographischen Vergleichsaufnahmen einhält, im Verhältniss zu den blauen und weissen Sternen einen stets wechselnden actinometrischen Werth besitzen. Dabei wird jedoch vorausgesetzt, dass die ersteren so überwiegend viel rothes Licht ausstrahlen, dass wirklich dieses und nicht das noch beigemengte blaue Licht die photographische Arbeit verrichtet. Hiermit stimmen auch Eder's Versuche über den Verlauf der charakteristischen Curve einer photographischen Platte im Gitterspectrum (s. S. 266) überein. Precht fand (Eder's Jahrb. 1900. S. 527) dass rothes Licht (Rubinglas) bei grossem Abstand unverhältnissmässig kleinere chemische Wirkungen auf Bromsilber-Gelatineplatten hatte, als in kleinerem Abstande.

Auch das menschliche Auge empfindet (nach viel früheren Beobachtungen) zwei gleiche Licht-Intensitäten verschiedener spectraler Zusammensetzung nicht mehr als gleich hell, wenn man sie in gleichem Verhältnisse vergrössert oder verkleinert (sog. „Purkinje'sches Phänomen"). Precht dehnt diesen Satz auf die photographische Wirksamkeit der Lichtquellen aus (Analogon zum Purkinje'schen Phänomen, Archiv f. wissensch. Phot. 1899. S. 281), ohne die Priorität Miethe's zu berücksichtigen (s. Eder's Kritik, Phot. Corresp. 1900. Decemberheft). Jedoch ist die weitere Angabe Precht's falsch, dass bei sehr ähnlichen Lichtquellen wie bei der Benzin- und Amylacetat-Flamme sich derartige Einflüsse verschiedener spectraler Zusammensetzung geltend machen; vielmehr kann die photometrische Reduction beider Lichtquellen aufeinander für verschiedene Intensitäten und Belichtungszeiten mit constantem Zahlenwerthe vor genommen werden (Eder, Jahrb. f. Phot. 1901).

ACHTZEHNTES CAPITEL.[1])

CHEMIE DER ORGANISCHEN ENTWICKLERSUBSTANZEN.

Literatur: Dr. M. Andresen in „Die Farbenindustrie“ 1889, Seite 187. — Photographische Mittheilungen 1891, S. 124. — A. und L. Lumière, Revue générale des sciences 1891, S. 442. — Dr. M. Andresen, Photographische Mittheilungen 1891, S. 286 u. 296. — Dr. M. Andresen, Deutsche Photographen-Zeitung 1892, S. 453. — J. Hauff in Feuerbach, Eder's Jahrbuch 1893, S. 240. — W. K. Gaylard und A. A. Noyes in Boston, Eder's Jahrbuch 1894, S. 19. — Dr. M. Andresen, Photographische Correspondenz 1894, S. 505. — A. und L. Lumière, Les développateurs organiques en photographie et le par amidophenol, Paris 1893, Gauthiers-Villars. — Dr. M. Andresen, Eder's Jahrbuch 1895, S. 50. — Gebrüder Lumière u. Seyewetz, Eder's Jahrbuch 1895, S. 62. — Dr. M. Andresen, Eder's Jahrbuch 1897, S. 169. — E. Banks, British Journal of Phot. 1896, S. 677. — Dr. M. Andresen, Photographische Correspondenz 1897, S. 587. — Gebr. Lumière et Seyewetz, Eder's Jahrbuch 1898, S. 100. — Dr. M. Andresen, Phot. Corresp. 1898, S. 445. — E. Votoček, Phot. Corresp. 1898, S. 458; Eder's Jahrbuch 1899, S. 98. — Dr. M. Andresen, Phot. Corresp. 1899, S. 208, 211, 260, 396 und 635. — Gebr. Lumière u. Seyewetz, Les développements de l'image latente, Paris, 1899, Gauthiers-Villars. — A. Bogisch, Phot. Corresp. 1900, S. 89. — Dr. M. Andresen, Phot. Corresp. 1900, S. 185.

1. Abschnitt.

Zusammenhang zwischen Constitution und Entwicklungsvermögen.

a) Allgemeines und Geschichtliches.

Die Photographie mit Bromsilber-Gelatine hatte vom nassen Collodion-Verfahren die Verwendung der Pyrogallussäure als Entwickler übernommen. An die Stelle der sauren Bäder, wie sie die „physikalische“ Entwicklung des nassen Verfahrens benöthigte, traten bei der „chemischen“ Entwicklung des latenten Lichtbildes auf Bromsilber-Gelatine Entwicklerlösungen, deren Wirksamkeit durch die Anwesenheit

1) Bearbeitet von Dr. Andresen in Berlin.

von Alkalien bedingt wurde. Die Pyrogallussäure ist im nassen Collodion-Verfahren mit Jodbromsalzen nach und nach durch das Eisenvitriol verdrängt worden, in der Photographie mit Bromsilber-Gelatine wird dieselbe auch gegenwärtig noch als vorzüglicher Entwickler geschätzt.

Mit der Ausbreitung der modernen Trockenplattenphotographie ist die Zahl brauchbarer Entwicklersubstanzen rasch gestiegen. Im Jahre 1880 wurden Hydrochinon (Abney) und Brenzcatechin (Eder und Tóth) als Entwickler erkannt, dann folgte 1884 das Hydroxylamin (Carl Egli und Arnold Spiller) und 1885 des Phenylhydrazin (Jacobsen, Eder). Im Jahre 1888 erhielt Andresen ein Patent auf die Verwendung des p-Phenylendiamins als Entwickler. 1889 erkannte derselbe die Verwendbarkeit gewisser Naphtalinderivate (Eikonogen), 1891 die Verwendbarkeit des p-Amidophenols (Rodinal).

Von Bogisch als Entwickler näher studirte Derivate des p-Amidophenols (Metol, Amidol, Glycin) brachte J. Hauff 1892 zuerst in den Handel.

1897 gelangte auch ein Derivat des o-Amidophenols, das Methyl-o-Amidophenol, mit Hydrochinon vermischt, unter dem Namen Ortol durch J. Hauff und die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in den Handel. Letztere Firma brachte in demselben Jahre das Diogen und in Gemeinschaft mit Leopold Cassella in Frankfurt a. M. das Diphenal.

Neuerdings bringt die Firma Lumière in Lyon Diamidoresorcin und Hydramin sowie die Firmen J. Hauff und E. Schering halogensubstituirtes Hydrochinon unter dem Namen Adurol in den Handel.

Die Einführung all dieser Entwicklersubstanzen in die Photographie muss im Grossen und Ganzen als einem Bedürfniss entsprechend erachtet werden, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die verschiedenen Trockenplattenfabrikate des Handels in ihrem Verhalten beim Entwickeln häufig sehr beträchtlich von einander abweichen und dass ferner die verschiedenen Zweige der Photographie Anforderungen an den Entwickler stellen, die in einer einzigen Entwicklersubstanz nicht alle vereinigt sind.

b) Die wirksamen Gruppen OH und NH_2.

Die „chemische“ Entwicklung ist ihrem eigentlichen Wesen nach durch einen Reductionsprocess charakterisirt, bei welchem belichtetes Halogensilber in metallisches Silber übergeführt, nicht belichtetes jedoch intact gelassen wird. Die Zahl derjenigen organischen Verbindungen, welchen eine derartige Wirksamkeit innewohnt, ist zweifellos ziemlich beträchtlich, indessen wird die Uebersicht über diese grosse Classe von

organischen Verbindungen sehr erleichtert durch die Untersuchungen von Andresen, den Gebr. Lumière u. A., welche eine Reihe von Gesetzmässigkeiten zwischen der Constitution und dem Entwicklungsvermögen zu Tage gefördert haben.

Die beiden Elemente, Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H), welche an dem Aufbau aller organischen Verbindungen betheiligt sind, vermögen allein Entwicklersubstanzen nicht zu erzeugen. Unbedingt nothwendig ist das Hinzutreten zweier weiterer Elemente, des Sauerstoffs (O) und des Stickstoffs (N) und zwar in einer gewissen Gruppirung mit Wasserstoff als Hydroxylgruppe OH bezw. als Amidogruppe NH_2.

Organische Verbindungen, welche nur eine dieser einwerthigen Gruppen enthalten, wie z. B. Anilin $C_6H_5NH_2$ oder Carbolsäure C_6H_5OH, sind jedoch noch keine Entwickler. Es ist vielmehr nothwendig, dass mindestens zwei der als wirksam erkannten Gruppen OH oder NH_2 im Molecül der Verbindung vorhanden sind.

c) Verschiedene Träger der „wirksamen Gruppenpaare“.

Die einwerthigen Gruppen OH und NH_2 können ihre Valenzen unter sich ausgleichen, was dann zur Entstehung der drei Verbindungen

$$\begin{array}{ccc} OH & OH & NH_2 \\ | & | & | \\ OH & NH_2 & NH_2 \end{array}$$

führt. Diese drei Körper, welche unter den Namen Wasserstoffsuperoxyd, Hydroxylamin und Diamin bekannt sind, entwickeln thatsächlich das latente Lichtbild auf Chlor- und Bromsilber-Gelatine. Von dem Hydroxylamin wusste man dies schon durch Egli und Spiller seit 1884; für das Diamin und das Wasserstoffsuperoxyd stellte Andresen 1891 bezw. 1899 die Bedingungen fest, unter welchen auch diese Entwicklungsvermögen entfalten. In den genannten drei Substanzen haben wir es gewissermaassen mit den „wirksamen Gruppenpaaren“ im freien Zustande zu thun, denn bei den organischen Verbindungen, welche bisher als Entwickler für Chlor- und Bromsilber-Gelatine beschrieben worden sind, geschieht die Verknüpfung der „wirksamen Gruppen“ durch einen Kohlenwasserstoffkern. Phenylhydrazin $C_6H_5NH-NH_2$ und Phenylhydroxylamin C_6H_5NH-OH scheinen eine Ausnahme zu machen. Es mag aber darin erinnert werden, dass diese Entwicklersubstanzen sich bei näherer Betrachtung als Derivate des Diamins NH_2-NH_2 und des Hydroxylamins NH_2-OH darstellen, bei welchen sich die Valenzen der wirksamen Gruppen unter sich ausgeglichen haben.

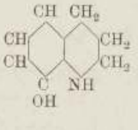
Die Mannigfaltigkeit der Kohlenwasserstoffverbindungen ergiebt eine ebensolche bezüglich der Entwicklersubstanzen. Immerhin muss hervorgehoben werden, dass das Entwicklungsvermögen sich keineswegs immer einstellt, sobald zwei „wirksame Gruppen“ durch einen solchen Kern mit einander verbunden werden. Sogar in dem verhältnissmässig einfachen Falle, dass die Vereinigung der Gruppen durch den als Aethylen $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}$ bekannten Kohlenwasserstoff der Fettreihe bewirkt wird, kommen keine Körper mit Entwicklungsvermögen zu Stande, denn das Aethylendiamin $\begin{array}{c} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array}$ und das Glycol $\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$ zeigen selbst in Gegenwart kaustischer Alkalien keine reducirende Wirkung auf belichtete Bromsilber-Gelatine.[1])

Werthvolle Entwicklersubstanzen kommen dagegen zu Stande, wenn die Verknüpfung der „wirksamen Gruppen“ durch die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe vermittelt wird. So haben wir eine grosse Anzahl Entwicklersubstanzen, welche der Benzolreihe angehören, andere, welche der Naphtalinreihe entspringen. Auch das Diphenyl lieferte eine Entwicklersubstanz, welche in die photographische Praxis eingeführt wurde, das Diphenal.

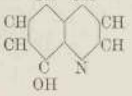
Bei dem heutigen Stande unserer Kenntniss der Entwicklersubstanzen haben wir das Benzol und das Naphtalin als die wichtigsten Träger der „wirksamen Gruppenpaare“ anzusehen.

d) Das Oxychinolintetrahydrür als Entwickler.

Die Firma Lembach und Schleicher in Biebrich a. Rh. erhielt 1895 ein deutsches Patent auf die Verwendung von hydrirten Oxychinolinen und Oxytoluchinolinen als Entwickler für halogensilberhaltige Schichten. Obwohl bisher keine der geschützten Verbindungen in den Handel gekommen ist, so verdienen dieselben dennoch unser Interesse, weil Entwicklersubstanzen mit hydrirtem Kern bisher nicht näher beschrieben worden sind.

Oxychinolintetrahydrür 

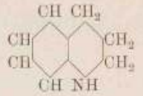
entsteht durch Reduction von

Oxychinolin 

1) Unveröffentlichte Untersuchung von Andresen und Leupold.

Um ein Urtheil darüber zu gewinnen, auf welche Gruppen und Elemente das Vorhandensein des Entwicklungsvermögens zurückzuführen ist, untersuchten Andresen und Leupold[1]) zunächst das Verhalten des Oxychinolins und stellten fest, dass dieses selbst in ätzalkalischer Lösung Bromsilber-Gelatine nicht entwickelt.

Die vorhandene OH-Gruppe ergiebt daher mit dem Stickstoff des Pyridinkerns in Orthostellung kein „wirksames Gruppenpaar". Darauf wurde Chinolintetrahydrür



dargestellt und untersucht. Auch dieses zeigte in ätzalkalischer Lösung kein Entwicklungsvermögen, womit festgestellt wurde, dass auch die angelagerten vier Wasserstoffatome das latente Bild auf Bromsilber-Gelatine nicht zu entwickeln vermögen.

Somit bleibt zur Erklärung der Wirksamkeit des Oxychinolintetrahydrürs nur noch die Annahme, dass die OH-Gruppe mit der Imidgruppe NH in Orthostellung die „wirksame" Gruppirung bildet. Wir haben es daher in dem Oxychinolintetrahydrür nicht mit einem Ausnahmefalle zu thun, indem auch hier die schon früher als „wirksam" erkannten Gruppen OH und NH_2 dem Entwicklungsvermögen zu Grunde liegen.

e) Bedeutung der Ortsisomerie für das Entwicklungsvermögen.

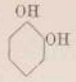
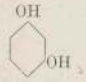
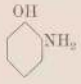
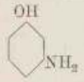
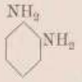
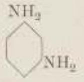
1. In der Benzolreihe.

Werden zwei Wasserstoffatome des Benzols durch andere Elemente oder einwerthige Gruppen ersetzt, so sind, je nach der Stellung, welche die Substituenten zu einander einnehmen, drei Isomeriefälle möglich. Schematisch gelangt dies zum Ausdruck in folgender Weise:

Orthostellung Metastellung Parastellung.

Dies auf die als „wirksam" erkannten Gruppen OH und NH_2 angewendet, ergiebt drei Reihen isomerer Disubstitutionsproducte des Benzols, die sämmtlich auf ihr Entwicklungsvermögen untersucht worden sind:

1) Bisher unveröffentlichte Untersuchungen.

	Orthoreihe	Metareihe	Parareihe
1	 Brenzcatechin	 Resorcin	 Hydrochinon
2	 Orthoamidophenol	 Metamidophenol	 Paramidophenol
3	 Orthophenylendiamin	 Metaphenylendiamin	 Paraphenylendiamin.

Die diesbezüglichen Untersuchungen haben ergeben, dass die drei Verbindungen der Metareihe keine Entwickler sind. Dagegen besitzen die entsprechenden Körper der Ortho- und Parastellung ausnahmslos Entwicklungsvermögen und zwar ist dieses in der Parareihe am kräftigsten ausgebildet. Ein Unterschied giebt sich weiter zu erkennen bezüglich der Natur der wirksamen Gruppen. Die Dioxybenzole wirken energischer auf Bromsilber-Gelatine ein als die Amidophenole, und diese wieder kräftiger als die Diamidobenzole. Beim Hydrochinon ist z. B. das erwünschte Maass schon etwas überschritten, so dass gewöhnlich ein Zusatz von Bromkalium gemacht werden muss, um seine Wirkung auf das belichtete Bromsilber zu beschränken.

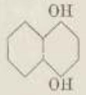
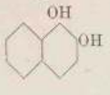
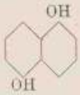
Das Amidophenol und das Diamidobenzol der Parareihe entfalten ihr Entwicklungsvermögen schon bis zu einem gewissen Grade mit Natriumsulfit allein.

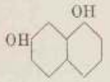
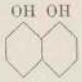
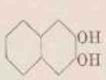
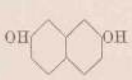
2. In der Naphtalinreihe.

Die Isomerieverhältnisse liegen wesentlich complicirter bei den Naphtalinderivaten. Während es z. B. in der Benzolreihe nur 3 Dioxybenzole gibt, sind nicht weniger als 10 Dioxynaphtaline möglich und auch bereits dargestellt. Unsere Erfahrungen sind wegen der Fülle der zu untersuchenden Verbindungen noch lückenhaft und erreichen nur bei den Dioxynaphtalinen eine gewisse Vollständigkeit. Andresen und Leupold[1]) unterzogen von den 10 möglichen Dioxynaphtalinen 8 einer etwas genaueren Untersuchung auf Entwicklungsvermögen.

1) Unveröffentlichte Untersuchungen.

Ordnet man diese Dioxynaphtaline nach der Energie, mit welcher dieselben das latente Lichtbild hervorrufen, so gelangt man zu folgender Reihenfolge:

1

2

3

4

5

6

7

8


1 und 2 wirken ausserordentlich energisch; 3 und 4 sind von mittlerer Kraft; 5, 6 und 7 arbeiten langsam; 8 äussert auch bei lange fortgesetzter Entwicklung kein Reductionsvermögen für das latente Lichtbild.

Praktische Verwendung in der Photographie haben von Naphtalinderivaten bisher nur die Mono- und Disulfosäure des 1:2-Amidonaphtols gefunden (Eikonogen, Diogen).

f) Einfluss von Substitutionen auf das Entwicklungsvermögen.

Die Substitutionsproducte von Entwicklersubstanzen zeigen vielfach ein abweichendes Verhalten beim Entwickeln. Bei der Betrachtung dieser Verhältnisse haben wir zu unterscheiden, ob die Substitution sich auf die Wasserstoffatome des Kerns erstreckt oder ob die Wasserstoffatome der wirksamen Gruppen OH und NH_2 ersetzt worden sind.

1. Kernsubstitutionen.

α) Substitution durch wirksame Gruppen.

Durch Einführung einer dritten, wirksamen Gruppe in den Kern einer Entwicklersubstanz wird das Entwicklungsvermögen gehoben. Pyrogallol $C_6H_3\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$ entwickelt z. B. energischer als Brenzcatechin $C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$.

Die beim Paramidophenol $C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$ schon vorhandene, aber noch ungenügend ausgebildete Eigenschaft, schon mit Natriumsulfit allein zu entwickeln, erscheint im Amido-p-Amidophenol (Amidol) $C_6H_3\begin{matrix}OH\\NH_2\\NH_2\end{matrix}$ bis zur praktischen Verwerthbarkeit gesteigert.

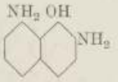
Von bestimmendem Einflusse ist auch hier wiederum die Stellung der wirksamen Gruppen zu einander. Die symmetrisch substituirten Ben-

zolderivate, wie Phloroglucin $C_6H_3\begin{matrix}OH\,(1)\\OH\,(3)\\OH\,(5)\end{matrix}$, Diamidophenol $C_6H_3\begin{matrix}OH\ (1)\\NH_2\,(3)\\NH_2\,(5)\end{matrix}$, in welchen je zwei wirksame Gruppen stets die Metastellung einnehmen, entwickeln überhaupt nicht. Dagegen haben wir die interessante Thatsache zu constatiren, dass Verbindungen der Metareihe wie Resorcin $C_6H_4\begin{matrix}OH\,(1)\\OH\,(3)\end{matrix}$, Metaphenylendiamin $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\,(1)\\NH_2\,(3)\end{matrix}$ und Metamidophenol $C_6H_4\begin{matrix}OH\ (1)\\NH_2\,(3)\end{matrix}$, die als solche nicht hervorrufen, durch den Eintritt einer weiteren wirksamen Gruppe energische Entwickler werden. So geht z. B. das Metaphenylendiamin $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\,(1)\\NH_2\,(3)\end{matrix}$ durch den Eintritt der Hydroxylgruppe in Amidol $C_6H_3\begin{matrix}OH\ (1)\\NH_2\,(2)\\NH_2\,(4)\end{matrix}$, also in einen unserer kräftigsten Entwicklersubstanzen über.

Für das Diphenyl haben sich abweichende Verhältnisse ergeben, indem keine Zunahme des Entwicklungsvermögens eintritt, wenn eine dritte wirksame Gruppe in den zweiten Kern dieses Kohlenwasserstoffes eingeführt wird.

Diamidooxydiphenyl $C_6H_4\overset{NH_2}{\text{——}}C_6H_3\begin{matrix}OH\ (1)\\NH_2\,(4)\end{matrix}$ verhält sich wie Paraamidophenol $C_6H_4\begin{matrix}OH_2\ (1)\\NH_2\,(4)\end{matrix}$.

Was den Naphtalinkern betrifft, so ist zunächst hervorzuheben, dass Naphtalinderivate mit zwei wirksamen Gruppen auch noch Entwicklungsvermögen zeigen können, wenn diese Gruppen sich auf beide Kerne vertheilen. Tritt eine dritte wirksame Gruppe hinzu, so bewirkt diese im Allgemeinen eine Steigerung des Entwicklungsvermögens, ganz gleichgültig, in welchen Kern die neu eintretende Gruppe eingeführt wird. Die von G. Schultz als Entwickler erkannten Diamidonaphtolsulfosäuren (D. R. P. 101953 vom 23. October 1897), welchen folgende typische Stellung der wirksamen Gruppen zu Grunde liegt:



stellen die ersten Entwickler dar, welche bei der Vertheilung der drei wirksamen Gruppen auf zwei Kerne schon mit Sulfit allein energisch hervorrufen (Precht hatte dies irrthümlicherweise von dem Diamidooxydiphenyl gesagt). Leider sind die gebrauchsfertigen Lösungen, welche diese Körper liefern, sehr wenig haltbar und sie ertheilen den

Negativen eine intensiv gelbe Färbung, welche sich erst bei längerem Wässern verliert

Tritt eine vierte wirksame Gruppe ein, so ist dies von einer weiteren Zunahme der Energie begleitet.

Triamidophenol $C_6H_2\begin{matrix}OH\\NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix}$ kann z. B. nur noch in bisulfithaltiger, also ausgesprochen saurer Lösung zum Entwickeln klarer Negative verwendet werden. Eine Entwicklersubstanz dieser Art ist auch das Diamidoresorcin, welche die Firma Lumière in den Handel bringt.

β) Substitution durch andere einwerthige Atome oder Atomgruppen.

Nähere Erfahrungen liegen vor über die Halogene (Cl, Br), der Sulfo- (SO_3H) und der Carboxylgruppe (COOH), sowie der Ketongruppe (CO). Bezüglich der Halogene ist beobachtet worden, dass dieselben unter Umständen die Energie der Muttersubstanz, namentlich deren „Rapidität“, steigern können. Dies trifft z. B. ein beim Chlor- und Bromhydrochinon. Andresen wies nach, dass diese Erscheinung auf den Ersatz der Halogene durch die Sulfogruppe während des Entwicklungsvorganges zurückzuführen ist.

Die Sulfogruppe SO_3H und noch mehr die Carboxylgruppe COOH drücken das Entwicklungvermögen der Muttersubstanz energisch herunter. Dies gilt insbesondere in der Benzolreihe, während die Erscheinung bei entsprechenden Derivaten der Naphtalinreihe weit weniger ausgeprägt ist, so dass wir z. B. in der $\alpha_1 : \beta_1$-Amidonaphtolsulfosäure, dem Eikonogen, einen unserer energischsten Entwickler besitzen. Die der Benzolreihe entstammende Paramidophenolsulfosäure $C_6H_3\begin{matrix}OH\\NH_2\\SO_3H\end{matrix}$ entwickelt mit kohlensauren Alkalien äusserst wenig, und es bedarf eines Zusatzes von Aetzalkalien, um das Entwicklungsvermögen zu wecken. Gallussäure $C_6H_2\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\COOH\end{matrix}$ und Protocatechusäure $C_6H_3\begin{matrix}OH\\OH\\COOH\end{matrix}$ entwickeln überhaupt nicht, während Gallussäureäthyläther $C_6H_2\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\COOC_2N_5\end{matrix}$ wieder hervorruft. Die abschwächende Wirkung der Carboxylgruppe wird daher durch deren Aetherificirung zum grössten Theile wieder aufgehoben.

Die Gebr. Lumière und Seyewetz haben untersucht, welche Wirkung die Gegenwart der Ketongruppe CO ausübt und gelangen zu folgender Schlussfolgerung:

1. Die Substitution der Ketongruppe CO in einen Kern, der ein oder mehrere Hydroxyl-Gruppenpaare enthält, ändert die Entwicklerkraft, welche die Gruppenpaare dem Kerne verleihen, nicht merklich, wenn die freie Valenz der Ketongruppe durch ein Alkyl oder einen zweiten aromatischen Kern ohne Hydroxyl ausgeglichen ist.

Galloacetophenon $C_6H_2{(OH)_3 \atop COCH_3}$ entwickelt, desgleichen Trioxybenzophenon $C_6H_5 - CO - C_6H_2(OH)_3$.

2. Die Entwicklerkraft geht verloren, sobald ein oder mehrere Hydroxylsubstitutionen in diesem zweiten aromatischen Kerne stattfinden, gleichgültig, wie die relative Stellung der Hydroxyle ist. $C_6H_2(OH)_3 - CO - C_6H_2(OH)_3$ entwickelt nicht. Dieses letztere Resultat muss befremden und legt die Vermuthung nahe, dass das Condensationsproduct nicht die obige Zusammensetzung besitzt, sondern dass die Hydroxylgruppen beim Verschmelzen von Pyrogallussäure und Gallussäure mit Chlorzink Anhydridbildung eingehen, wodurch dann das Entwicklungsvermögen erlöschen muss.

2. Substitutionen in den wirksamen Gruppen.

Es haben sich für das Verhalten der in den wirksamen Gruppen substituirten Entwicklersubstanzen folgende Gesetzmässigkeiten ergeben:

1. Ersatz eines Hydroxylwasserstoffes in Entwicklersubstanzen der Benzolreihe mit nur zwei OH-Gruppen oder einer OH- und einer NH_2-Gruppe zerstört bereits das Entwicklungsvermögen der Verbindungen gänzlich.

Die Verbindungen $C_6H_4{OH \atop OC_2H_5}$ und $C_6H_4{NH_2 \atop OC_2H_5}$ sind z. B. keine Entwickler.

2. Ersatz der Wasserstoffatome der Amidogruppe zerstört das Entwicklungsvermögen nicht.

3. Erfolgt die Substitution der Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Kohlenwasserstoffreste der Fettreihe (Alkyle), so wird unter Umständen im Gegentheil eine Steigerung des Entwicklungsvermögens beobachtet (z. B. Metol $C_6H_4{OH \atop NH_{CH_3}}$ gegen Paramidophenol $C_6H_4{OH \atop NH_2}$).

2. Abschnitt.

Bedingungen für die Wirksamkeit und die praktische Brauchbarkeit organischer Entwicklersubstanzen.

a) Allgemeine Eigenschaften der Entwicklersubstanzen.

1. Als die wesentlichste Bedingung für die praktische Anwendbarkeit einer als Entwicklersubstanz erkannten Verbindung muss die Eigenschaft derselben bezeichnet werden, belichtete Halogensilber-Gelatine bis zur Entwicklerschwelle zu reduciren, ohne gleichzeitig auf nicht belichtete Partien des Halogensilbers einzuwirken.

Je nach ihrer Constitution erfüllen die verschiedenen Entwickler diese Bedingung in sehr verschiedenem Grade. Man kann in Bezug auf dieses Verhalten folgende Gruppen unterscheiden:

α) Entwicklersubstanzen, welche ein bestimmtes Minimum des Productes aus Lichtintensität und Expositionszeit hervorrufen, bevor die Reduction des nicht belichteten Halogensilbers einsetzt. Dieser Kategorie ordnen sich die im Handel befindlichen Entwicklersubstanzen mehr oder weniger vollkommen unter.

β) Entwicklersubstanzen, welche bei einem Minimum eines schwachen Alkalis das latente Lichtbild schon energisch hervorrufen, gleichzeitig aber auch unbelichtetes Halogensilber reduciren (z. B. Toluhydrochinon). Um in diesem Falle bis zur „Enwicklerschwelle" hervorrufen zu können, bedarf es des Zusatzes sehr bedeutender Mengen eines Salzes, welches die Reduction des nicht belichteten Halogensilbers zurückhält (Bromkalium).

γ) Entwicklersubstanzen, welche bei einem Maximum eines energischen Alkalis das latente Lichtbild nur äusserst träge hervorrufen und schliesslich dennoch auch das unbelichtete Halogensilber angreifen und reduciren, bevor die eigentliche Entwicklung beendigt ist. Derartige Verbindungen sind z. B.:

1 : 8-Amidonaphtol-4-sulfosäure,
Hydroxylaminchlorhydrat,
Paraphenylendiaminsulfosäure,
Phenylhydrazin,
Dimethyl-p-Amidodiphenylglycin.

2. Maassgebend für die Verwendbarkeit einer Verbindung als Entwicklersubstanz ist ferner deren Löslichkeit in Wasser.

Erwünscht ist, dass sich concentrirte Vorrathslösungen herstellen lassen, unbedingt erforderlich aber ist, dass die Substanz sich in solcher

Menge in Wasser löst, dass sich Negative mit richtigen Dichtigkeitsabstufungen (Gradation) damit hervorrufen lassen.

Entwicklersubstanzen, welche eine oder mehrere Amidogruppen enthalten, bilden häufig leicht lösliche Salze mit Mineralsäuren. Die Löslichkeit dieser Salze ist jedoch deshalb nicht maassgebend, weil dieselben sich in Gegenwart von Alkalien, die ja jede Entwicklerlösung enthält, wieder unter Rückbildung der ursprünglichen Base zerlegen. Dagegen gibt es mehrere Mittel, die Wasserlöslichkeit von Entwicklersubstanzen zu erhöhen.

a) Entwicklersubstanzen, welche eine OH-Gruppe enthalten, pflegen mit kaustischen Alkalien leicht lösliche Phenolate zu geben. Das fast unlösliche Diamidooxydiphenyl gibt ein leicht lösliches Phenolat, welches im Diphenal enthalten ist.

b) Durch Einführung der Sulfo- bezw. Carboxylgruppe kann schwerlöslichen Entwicklersubstanzen eine genügende Löslichkeit ertheilt werden. Namentlich führt dieser Weg bei den Entwicklern der Naphtalinreihe ohne bemerkenswerthen Verlust an Entwicklungsvermögen zum Ziele. So gibt z. B. das schwerlösliche $\alpha_1 : \beta_1$-Amidonaphtol das hinreichend lösliche amidonaphtolsulfosaure Natron (Eikonogen).

c) Schwerlösliche Entwicklersubstanzen, welche eine Amidogruppe enthalten, können nicht selten durch Chloressigsäure in Glycine verwandelt werden, welche leichtlösliche Alkalisalze bilden.

Paramidophenol $C_6H_4{}^{OH}_{NH_2}$ gibt in Alkalien leicht lösliches Oxyphenylglycin $C_6H_4<^{OH}_{N<^{H}_{CH_2COOH}}$.

d) Schwerlösliche Entwicklersubstanzen, welche wie unter c eine Amidogruppe enthalten, werden im Allgemeinen leichter wasserlöslich durch Alkylirung der Amidogruppe.

Paramidophenol $C_6H_4{}^{OH}_{NH_2}$ ist schwerer löslich als Methylparamidophenol $C_6H_4{}^{OH}_{N<^{H}_{CH_3}}$ (Metol).

e) Durch Einführung der Halogene in den Kern eines Entwicklers wird manchmal die Löslichkeit in Wasser erhöht. Monobromhydrochinon ist z. B. leichter löslich als Hydrochinon.

3. Von Wichtigkeit für die Anwendbarkeit einer Entwicklersubstanz ist es ferner, dass die gebrauchsfertige alkalische Lösung derselben eine gewisse Haltbarkeit besitzt.

Erwünscht ist in dieser Hinsicht, dass die Haltbarkeit eine so grosse ist, dass sich die gebrauchsfertige Lösung auch in nicht vollen

Flaschen während einer längeren Arbeitsperiode hält. Dies trifft jedoch bei den meisten Entwicklern nur in unvollkommener Weise zu. Die Veränderung, welche man an der Lösung beobachtet (Bräunung, Verlust an Entwicklungsvermögen), wird herbeigeführt durch Aufnahme von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft. Die Neigung der Entwicklersubstanzen sich zu oxydiren, ist grösser in alkalischer als in neutraler oder schwach saurer Lösung, grösser bei höherer Temperatur als bei niedriger.

Der Oxydationsvorgang verläuft ferner um so schneller, je grösser die Oberfläche ist, welche die Lösung der Luft darbietet. Hiernach sind die Mittel an die Hand gegeben, das Verderben der Lösungen möglichst zu vermeiden. Dieselben sind:

a) Man vermeide, die Lösung mehr als durchaus nothwendig mit der Luft in Berührung zu bringen, bewahre dieselbe an einem kühlen Orte in gut verschlossenen Flaschen auf und wähle deren Grösse so, dass dieselben thunlichst bis zum Flaschenhals gefüllt sind.

b) Man verwende luftfreies (ausgekochtes) Wasser beim Ansetzen der Entwickler oder, da ein solches Wasser nicht stets zur Verfügung ist, man stelle die Lösungen mit kochendheissem Wasser her und fülle dieselben, so lange sie noch warm sind, in Flaschen ab.

c) Man verwende nur bestes Natriumsulfit (siehe dieses).

d) Man arbeite event. mit zwei Lösungen, einer solchen aus der Entwicklersubstanz und dem Natriumsulfit und einer zweiten, welche das erforderliche Alkali enthält und mische beide erst kurz vor dem Gebrauch in dem vorgeschriebenen Verhältnisse.

e) Man neutralisire nöthigenfalls (wie dies z. B. beim Pyrogallol-Entwickler gewöhnlich ausgeführt wird) die Entwickler-Sulfit-Lösung mit einer ausreichenden Menge einer Säure oder besser mit einer Lösung von Kaliummetabisulfit 1 : 2.

4. Die Entwicklerlösung darf nicht färbend auf die Gelatine wirken bei der Entwicklung.

Die Neigung gewisser Entwicklersubstanzen, gelb oder rothgelb gefärbte Negative zu liefern, trifft gewöhnlich mit einer nur geringen Haltbarkeit der Lösungen zusammen. Alle Maassregeln, welche diese erhöhen, drücken gleichzeitig die Neigung, Gelbfärbung zu geben, herab. Viele Entwicklersubstanzen der Naphtalinreihe sind werthlos, weil intensiv gelb gefärbte Negative damit erhalten werden. Die im Negativ vorhandene Gelbfärbung ist gewöhnlich nicht leicht zu entfernen. In manchen Fällen verschwindet die Gelbfärbung bei andauerndem Wässern. Oft sind dagegen saure Bäder, namentlich solche aus Bisulfiten (10 Proc.

Lösung von Kaliummetabisulfit) erforderlich und manchmal will die Färbung überhaupt nicht weichen.

Die Gelbfärbung pflegt an den weniger gedeckten Partien des Negativs am stärksten aufzutreten.

Bromkaliumgehalt des Entwicklers begünstigt das Auftreten der Gelbfärbung.

5. Die Entwicklersubstanz soll ihr Entwicklungsvermögen entfalten, ohne dass überschüssige Aetzalkalien zugeführt werden müssen.

Diese Bedingung muss gestellt werden, weil es sich einerseits nicht vermeiden lässt, dass die Finger des Operirenden mit der Lösung in Berührung kommen und andererseits mit Rücksicht darauf, dass der Träger des lichtempfindlichen Silbersalzes, die Gelatine, durch kaustische Alkalien angegriffen wird, was sich dann durch Kräuseln der Schicht am Rande bezw. durch völliges Ablösen der Schicht von der Unterlage zu erkennen gibt. Ist die zu Grunde gelegte Entwicklersubstanz ihrer Constitution nach befähigt, Phenolate zu bilden, so ist gegen die Verwendung einer solchen Menge eines Aetzalkalis, als erforderlich ist, um die Phenolatbildung eben zu Ende zu führen, nichts einzuwenden. (Das aus Paramidophenol vermittels Aetzalkalien bereitete Rodinal findet z. B. die ausgedehnteste Anwendung als Entwickler.) Dagegen muss es als sehr misslich bezeichnet werden, wenn diese Menge erheblich überschritten wird, oder wenn zur Verwendung von Aetzalkalien gegriffen werden muss bei Entwicklersubstanzen, die keine Hydroxylgruppen enthalten und somit auch keine Phenolate bilden können. Derartige stark alkalische Lösungen greifen die Schicht der Platten in so hohem Grade an, dass ein andauerndes Arbeiten, namentlich während der warmen Jahreszeit, nicht möglich ist. Derartigen Lösungen vermag ferner die Haut der Finger auf die Dauer nicht Widerstand zu leisten; es stellen sich gewöhnlich bald kleine offene Wunden ein, deren Heilung recht langwierig zu sein pflegt.

6. Eine Entwicklersubstanz hat einen um so höheren Werth, je ausgesprochener dieselbe die Eigenschaft besitzt, sich gegen Ueber- bezw. Unterexposition abstimmen zu lassen.

b) Wesentliche Zusätze bei der Herstellung der Entwicklerlösungen.

Die organischen Entwicklersubstanzen werden in Form mehr oder weniger concentrirter *wässeriger* Lösungen verwendet, welche ausser *neutralem Natriumsulfit* meist noch ein besonderes *Alkali* enthalten. Diese Materialien können einen sehr verschiedenen Grad der Reinheit haben, so dass einige Angaben hierüber von Nutzen sein werden.

1. Das Wasser H_2O. Was die Qualität des Wassers betrifft, dessen man sich in der Photographie als Lösungsmittel bedient, so kommt in erster Linie das destillirte Wasser in Betracht. Es soll völlig neutral reagiren, farb- und geruchlos sein und darf weder mit Chlorbarium, noch mit Höllenstein einen Niederschlag geben und beim Eindampfen keinen merklichen Rückstand hinterlassen. Verwendbar zum Ansetzen der Entwicklerlösungen sind in vielen Fällen auch die städtischen Leitungswässer, sowie auch Regen- und Brunnenwasser. Ein geringer, beim Hinzufügen der Soda oder der Pottasche entstehender Niederschlag kann durch Filtriren der Lösung entfernt werden.

Hinsichtlich des Verhältnisses, in welchem Entwicklersubstanz und Wasser bei der Bereitung von Entwicklerlösungen genommen werden, ist hervorzuheben, dass es sich meist um starke Verdünnungen handelt. Der Grad der Verdünnung richtet sich nach der Natur der betreffenden Entwicklersubstanz. Hinsichtlich der Wirkungsweise besteht die Gesetzmässigkeit, dass unter sonst gleichen Umständen stärkere Lösungen dem Bilde grössere Contraste geben als dünnere. Dies ist eines jener Mittel, deren der Photograph sich zu bedienen hat, um auf den Charakter des Bildes bei der Entwicklung einzuwirken.

2. Conservirende Salze. Die Entwicklersubstanzen sind ziemlich unbeständige Verbindungen. Namentlich erleiden dieselben in wässeriger Lösung durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft leicht Veränderungen, welche ihre Verwendbarkeit zum Entwickeln schädigen. Man fügt denselben daher gewisse Salze in grösserer Menge zu, welche das Verderben verhindern oder doch verlangsamen. Das gebräuchlichste Conservirungsmittel ist das

a) Natriumsulfit $Na_2SO_3 + 7H_2O$. Dasselbe kommt in zwei Formen in den Handel und zwar in grossen, klaren, krystallwasserhaltigen Krystallen von obiger Zusammensetzung und in Form eines feinkörnigen Pulvers, welches wasserfrei ist. Letzteres ist doppelt so stark wie das krystallisirte Product, was beim Ansetzen der Lösungen natürlich stets zu berücksichtigen ist. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man im Allgemeinen nach dem Aussehen des krystallisirten Natriumsulfits keine sicheren Schlüsse auf seine Zusammensetzung machen kann. Höchstens lässt sich mit dem Auge die begonnene Verwitterung erkennen. Nun schwanken aber die Handelssorten (auch völlig unverwitterte) nicht nur in ihrem Procentgehalt an reinem Natriumsulfit, sondern auch hinsichtlich der Alkalinität in so bedenklicher Weise, dass es dringend nothwendig ist, auf diesen Punkt zu achten. Es sind Producte im Handel, die nur 70 Proc., aber auch solche, die über 90 Proc. Natriumsulfit enthalten und es trifft sich, dass gerade die unreinsten Sorten auch am

stärksten alkalisch reagiren. Welche Verwirrung hierdurch entstehen kann, namentlich beim Gebrauch von Amidol, welches bekanntlich ausser dem Natriumsulfit kein besonderes Alkali erfordert, wird Jedem ohne Weiteres einleuchten.

Eine nie fehlende Verunreinigung des käuflichen Natriumsulfits ist ferner das schwefelsaure Natron (Glaubersalz). Dies ist einleuchtend, wenn man erwägt, wie leicht das neutrale schwefligsaure Natron in wässeriger Lösung in dieses Salz übergeht. Leitet man nämlich atmosphärische Luft durch eine wässerige Lösung von Natriumsulfit, so geht dasselbe schnell und vollständig in schwefelsaures Natron über. Auch beim Stehen von Sulfitlösungen an der Luft tritt die Oxydation zu Sulfat verhältnissmässig schnell ein. Eine Lösung von 50 g neutralem schwefligsauren Natron mit 83 Proc. reinem Salz in 250 ccm Wasser, welche in einer offenen Schale der Luft ausgesetzt worden war, enthielt nach Verlauf von 14 Tagen nur noch Spuren des schwefligsauren Salzes.

Eine Untersuchung des käuflichen Natriumsulfits, welche Andresen gemeinschaftlich mit Dr. Bensemann ausführte, ergab, dass sich darin ausser Natriumcarbonat und Natriumsulfat als nie fehlende Verunreinigung noch eine dritte Verbindung in wechselnder, meist nicht unbeträchtlicher Menge vorfindet. Deren Erkennung erforderte zahlreiche Versuche. Die Resultate der angestellten Experimente finden nur dann eine befriedigende Erklärung, wenn man annimmt, dass diese Beimengung basisch unterschwefelsaures Natron ist, $Na_4S_2O_7$.

Es wurde eine sichere Methode gefunden, Natriumsulfit, Natriumsulfat und unterschwefelsaures Natron nebeneinander zu bestimmen.

Folgendes Beispiel möge die Zusammensetzung eines käuflichen Natriumsulfits von geringerer Qualität veranschaulichen.

Wasser	50,00	Proc.
Natriumsulfit	36,71	„
Basisch unterschwefelsaures Natron	9,78	„
Natriumsulfat	4,63	„

Das Vorkommen von unterschwefelsaurem Natron im käuflichen Natriumsulfit erscheint erklärlich, wenn man bedenkt, dass dasselbe durch Behandlung wässeriger Sulfitlösungen mit gelinden Oxydationsmitteln erhalten werden kann.

Unterschwefelsaures Natron steht hinsichtlich seines Sauerstoffgehaltes in der Mitte zwischen dem Natriumsulfit und dem Natriumsulfat. Letzteres ist das Endproduct der Oxydation.

Weitere Versuche ergaben, dass das basische unterschwefelsaure Natron auf Lösungen von Entwicklersubstanzen nicht conservirend

wirkt. Seine Anwesenheit im käuflichen Natriumsulfit ist aus einem doppelten Grunde misslich, erstlich, weil ein derartiges Product von vornherein um so viel ärmer ist an Sulfit als der Gehalt an basisch schwefelsaurem Natron beträgt, zweitens aber, weil bei Anwesenheit grösserer Mengen dieser Verunreinigung stärkere alkalische Lösungen erhalten werden, was wiederum beim Amidol und Diamidoresorcin durchaus nicht erwünscht ist.

Wir verfügen nicht über eine einfache Methode, die Zusammensetzung des Natriumsulfits zu prüfen; es ist daher jedem Photographirenden anzurathen, bei Beschaffung seines Bedarfs an Natriumsulfit die nöthige Vorsicht walten zu lassen.

b) Kaliummetabisulfit $K_2S_2O_5$. Dasselbe ist in nahezu chemisch reiner Form in grossen hellen, sehr harten Krystallen im Handel. Seine Zusammensetzung schwankt äusserst wenig. Während die wässerige Lösung des gewöhnlichen Natriumsulfits stets schwach alkalisch reagirt, zeigen die Lösungen des Kaliummetabisulfits saure Reaction. Seine Anwendungsweise ist daher auch verschieden von derjenigen des Natriumsulfits.

3. Die Alkalien. Sulfithaltige, wässerige Lösungen von Entwicklersubstanzen besitzen im Allgemeinen noch kein genügendes Entwicklungsvermögen. Es bedarf vielmehr des Zusatzes eines Alkalis, um die volle entwickelnde Kraft der Substanz zu entfalten. Nur Amidol und Diamidoresorcin machen eine Ausnahme von dieser Regel. Von den Alkalien kommen zur Verwendung:

a) Die Soda (Natriumcarbonat) Na_2CO_3. Dieselbe kommt in zwei Formen in den Handel; in grossen, wasserhellen Krystallen, welche leicht unter Verlust von Krystallwasser verwittern und in einer wasserfreien Form als „calcinirte Soda“. Diese ist etwa 2,5 Mal so stark wie die krystallisirte Sorte. Die Reinheit der Handelswaare ist verhältnissmässig gross, so dass die krystallisirte Soda, wie sie in jedem Haushalt verwendet wird, in den meisten Fällen ohne Bedenken genommen werden kann.

b) Pottasche (Kaliumcarbonat) K_2CO_3. Dieselbe bildet gewöhnlich eine weisse, krümelige Masse, welche aus der Luft Wasser anzieht und schliesslich zerfliesst. Die verschiedenen Sorten des Handels schwanken nicht unbeträchtlich in ihrer Güte, so dass Vorsicht beim Einkauf geboten ist. Manchmal sind dieselben eisenhaltig, was Nachtheile im Gefolge haben kann.

c) Aetzalkalien. Aetzkali (KOH) und Aetznatron (NaOH) kommen in genügender Reinheit in den Handel, gewöhnlich in Stangenform. Sie ätzen die Haut und absorbiren rasch Kohlensäure aus der Luft, wodurch

sie einen Theil ihrer Wirkungsfähigkeit einbüssen. Es ist daher rathsam, sich von vornherein eine concentrirte Lösung daraus herzustellen und dieselbe in einer mit Gummistopfen verschlossenen Glasflasche aufzubewahren. Derartige concentrirte Lösungen von Aetzkali und Aetznatron sind unter der Bezeichnung „Kalilauge“ bezw. „Natronlauge“, meist in der Stärke von 40 Grad Bé. im Handel. Auch in weit grösserer Verdünnung wirken solche Lösungen noch zerstörend auf die Gelatine der Trockenplatten und die Finger ein. Die Anwendung von Aetzalkalien zur Bereitung von Entwicklerlösungen ist daher nur für solche Entwicklersubstanzen am Platze, welche eine Verbindung (Phenolat) damit eingehen, wie dies weiter oben ausführlicher erörtert wurde.

d) Ammoniak (NH_3), auch Salmiakgeist genannt, ist bekanntlich ein Gas von überaus durchdringendem Geruche. Dasselbe löst sich mit grosser Energie in Wasser. Solche wässerigen Lösungen sind es, in welchen uns das Ammoniak im Handel geboten wird. Ihr Gehalt ist grossen Schwankungen unterworfen. Je geringer das specifische Gewicht, um so stärker ist die Ammoniakflüssigkeit. Zur Bereitung von Entwicklerlösungen hat das Ammoniak nur noch Bedeutung für das Pyrogallol und selbst bei diesem zieht man neuerdings vielfach Soda und Pottasche vor.

e) Natriumtriphosphat, $Na_3PO_4 + 12 H_2O$. Die Gebr. Lumière, welche dieses aus Natriumdiphosphat und Aetznatron bereitete, stark alkalische Salz in die Photographie einführten, schreiben darüber[1]: „Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass in allen alkalischen Entwicklern mit Ausnahme des Paramidophenol-Entwicklers sich mit Vortheil die Aetzalkalien oder deren kohlensaure Salze durch das dreibasische Natriumphosphat ersetzen lassen. Schon bei Verwendung einer Menge von Phosphat, die merklich kleiner als diejenige des krystallisirten Natriumcarbonats ist, erhält man in allen Fällen Bilder, welche viel kräftiger als die mit Carbonat erzielten, und dies ist in um so stärkerem Maasse der Fall, wenn man die Phosphatdosis erhöht, was zulässig ist, ohne dass man zu befürchten braucht, dass darunter die Festigkeit der Gelatineschicht leidet, was bei der Benutzung der freien Alkalien oder der kohlensauren Salze nicht immer thunlich ist... So dürften denn die Vortheile, welche die dreibasischen Alkaliphosphate gegenüber den Aetzalkalien und den kohlensauren Salzen derselben bieten, bald dahin führen, dass die ersteren Substanzen zum vollen Ersatz der letzteren bei der Zusammensetzung der organischen Entwickler verwendet werden.“

1) Eder's Jahrbuch 1896, S. 190.

Die Erwartungen, welche auf das Natriumtriphosphat gesetzt wurden, sind jedoch nicht eingetroffen, was zum Theil wohl auf die Unbeständigkeit des Salzes und seiner Lösungen an der Luft zurückgeführt werden muss.

Aus dem vorstehend über die Alkalien Mitgetheilten geht hervor, dass für die Bereitung der Entwicklerlösungen die Soda und die Pottasche in erster Linie in Betracht kommen. Man müsste der entwässerten Soda wegen ihrer Beständigkeit an der Luft und wegen der grossen Reinheit, in der dieselbe vom Markte geliefert wird, unbedingt den Vorzug geben, wenn nicht die Pottasche die Eigenschaft hätte, etwas energischer wirkende Entwickler zu liefern. Dieselbe findet daher am meisten Anwendung und ist aus diesem Grunde in ihrer Wechselbeziehung zu den Entwicklersubstanzen am genauesten studirt.

c) Gelegentliche Zusätze bei der Verwendung der Entwicklersubstanzen.

1. Bromkalium, KBr. Diese Verbindung spielt für die Photographie mit Trockenplatten eine wichtige Rolle. Meist sind es 10procentige Lösungen, in welchen das in chemisch reiner Form von der Technik gelieferte Salz verwendet wird. Seine Wirkung ist ausserordentlich verschieden bei den verschiedenen Entwicklersubstanzen. Während dasselbe beim Glycin, Diogen, Pyrogallol, Hydrochinon sowohl stark verzögernd als auch klärend wirkt, beobachtet man beim Eikonogen, Metol, Amidol, Rodinal vorwiegend nur einen klärenden Einfluss. Im Allgemeinen gilt die Regel, je beträchtlicher die Alkalimenge im Entwickler und je kräftiger das verwendete Alkali, um so grösser muss auch der Bromkaliumzusatz genommen werden, damit die beabsichtigte Wirkung eintritt.

2. Ferrocyankalium, $K_2Fe_2Cy_6$. Dieses Salz wird den Entwicklerlösungen (Pyrogallol, Hydrochinon) zugefügt, um eine raschere und intensivere Entwicklung herbeizuführen. Eine ausgedehntere Verwendung hat dasselbe jedoch niemals gefunden.

3. Aceton, $CH_3-CO-CH_3$. Wie die Gebr. Lumière und Seyewetz fanden, bewirkt das Aceton, dass jene Entwicklersubstanzen, welche ihr Entwicklungsvermögen Hydroxylgruppen verdanken, wie Pyrogallol, Hydrochinon etc., schon mit Natriumsulfit allein hervorrufen. Der interessanten Thatsache liegt folgende Reaction zu Grunde:

$$2\,{}^{CH_3}_{CH_3}\!\!>\!CO + 2\,Na_2SO_3 + C_6H_4{}^{OH}_{OH}$$
$$= \left(2\,{}^{Na}_{H}SO_3 + 2\,{}^{CH_3}_{CH_3}\!\!>\!CO\right) + C_6H_4{}^{ONa}_{ONa}.$$

Die Wirkung des Acetons ist somit darauf zurückzuführen, dass das Natriumphenolat der betreffenden Entwicklersubstanz gebildet wird.

Die Verwendung des Acetons wird namentlich für die Pyrogallussäure empfohlen, doch muss erwähnt werden, dass eine ausgedehntere Benutzung des Pyroaceton-Entwicklers sich bisher nicht constatiren lässt.

4. Natriumhyposulfit. Dieses für die Bereitung der „Fixirbäder“ so wichtige Salz wird bei der Entwicklung mit Eisenoxalat als sehr wirksamer „Beschleuniger“ viel benutzt. Bei den organischen Entwicklern ist seine Wirkung in diesem Sinne erheblich geringer, doch fand Bogisch, dass der Metol-Entwickler durch einen Zusatz von Fixirnatron in seiner Wirkungsweise in bemerkenswerther Weise gesteigert werden kann.

---

3. Abschnitt.

Untersuchung und Charakterisirung einer Entwicklersubstanz vom photochemischen Standpunkte; Ermittlung der günstigsten Proportionen für die Entwicklerlösungen.

Der im ersten Abschnitte näher erörterte Zusammenhang zwischen dem Entwicklungsvermögen einer organischen Verbindung und ihrer Constitution gibt bei Kenntniss der letzteren werthvolle Anhaltspunkte für die Beurtheilung der ersteren. Nichtsdestoweniger wird erst eine genaue Untersuchung und Charakterisirung einer Entwicklersubstanz darüber Aufschluss geben, ob und unter welchen besonderen Umständen dieselbe für die photographische Praxis von Bedeutung ist.

Andresen empfiehlt[1]) in Bezug auf das „Entwicklungsvermögen“ folgende Punkte aus einander zu halten:

1. Die Schnelligkeit, mit welcher bestimmte Schwärzungen erhalten werden;

2. die Abstufung der Dichtigkeiten (Gradation), welche sich unter gegebenen Bedingungen ergibt;

3. die Fähigkeit, gewisse minimale Lichtmengen noch hervorzurufen;

4. die Fähigkeit, nur belichtetes Halogensilber zu reduciren, nicht belichtetes jedoch intact zu lassen;

5. den Einfluss, welchen Variationen in der Zusammensetzung, der Temperatur etc. der Lösungen auf das Resultat ausüben (Abstimmbarkeit).

1) Phot. Corresp. 1899. S. 635.

Er sagt weiter: „Eine genaue Verständigung über diese fünf Punkte durch Zahlenangaben wurde bisher bei der Beschreibung neuer Entwicklersubstanzen gewöhnlich nicht versucht. Nun bietet aber die ziffernmässige Darstellung der Ergebnisse, wie sie Hurter und Driffield,[1]) Eder[2]) u. A. anbahnen, so entschiedene Vortheile dar, dass es zweckmässig erscheint, die in Gebrauch befindlichen Entwicklersubstanzen noch nachträglich systematisch nach einheitlichem Plane zu untersuchen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass wir dadurch einen weit sichereren und vollständigeren Einblick in die charakteristischen Eigenschaften der verschiedenen Entwicklersubstanzen gewinnen würden, als dies bisher möglich war.“

Was die Untersuchungsmethode, die hierbei zu verfolgen wäre, betrifft, so sollten vor der Aufstellung bestimmter Gebrauchsvorschriften die specifischen Eigenschaften der Entwicklersubstanz durch eine Fundamentaluntersuchung festgelegt werden.

Diese Untersuchung hat sich unter Zugrundelegung anerkannt guter und in Bezug auf einen Normalentwickler genau charakterisirter Bromsilberplatten zunächst darauf zu erstrecken, die günstigsten Verhältnisse an Wasser, Entwicklersubstanz, Alkali und Natriumsulfit in ähnlicher Weise zu ermitteln, wie dies Hurter und Driffield für die Pyrogallussäure durchgeführt haben.

Der experimentelle Theil sollte stets eröffnet werden mit der Ermittlung des „relativen Reductionswerthes“[3]) und zwar sollte dieser Theil der Untersuchung thunlichst in einem ähnlichen Umfange durchgeführt werden, wie dies Andresen[4]) für das Hydrochinon und das Chlorhydrochinon gethan hat. Das Verhalten der Entwickler bei der Oxydation vermittels frisch gefällten Bromsilbers ist deshalb von Bedeutung, weil die Resultate derartiger Oxydationsversuche in nahem Zusammenhange stehen mit den Ergebnissen der Praxis, so dass dieselben das innere Wesen des Entwicklungsvorganges beleuchten und uns exacte Vorstellungen über das in mancher Hinsicht so abweichende Verhalten der verschiedenen Entwicklersubstanzen verschaffen.

Die von Andresen mitgetheilte Methode zur Bestimmung des „relativen Reductionswerthes“ weicht in mehrfacher Hinsicht von derjenigen ab, welche Hurter und Driffield bei der Untersuchung der Pyrogallussäure zu Grunde gelegt haben. Diese Forscher lassen eine wässerige Lösung von Pyrogallussäure auf eine solche von Silberoxydammoniak

1) Eder's Jahrbuch 1899. S. 193 ff.
2) Phot. Corresp. 1900. S. 241 ff.
3) Phot. Corresp. 1898. S. 447.
4) Phot. Corresp. 1900. S. 185 ff.

einwirken, während Andresen vorschlug, sulfithaltige carbonatalkalische Lösungen der Entwicklersubstanz, wie sie in der photographischen Praxis Verwendung finden, auf frisch gefälltes Bromsilber einwirken zu lassen, um dadurch eine grösstmöglichste Annäherung der Bedingungen an die beim „Entwickeln“ eingehaltenen zu erzielen. Zu Gunsten der von Hurter und Driffield bevorzugten Methode spricht, dass Lösung auf Lösung wirkt.

Später hat Andresen experimentell nachgewiesen,[1]) dass die Resultate, welche nach der Hurter und Driffield'schen Methode erhalten werden, insofern nicht den Bedingungen der Praxis Rechnung tragen, als die Oxydation hierbei eine so durchgreifende ist, dass der Zusammenhang mit den Ergebnissen der photographischen Praxis verloren geht, ganz abgesehen davon, dass die eminente Bedeutung, welche dem Natriumsulfit als Entwicklerbestandtheil zuerkannt werden muss, bei der Methode von Hurter und Driffield ganz unberücksichtigt bleibt.

Für die weitere Durchführung des experimentellen Theiles der Untersuchung wird als maassgebend zu betrachten sein, dass, wenn (nach Hurter und Driffield) „ein Negativ naturgetreu sein soll, seine Dichtigkeiten, wenn sie als Ordinaten, dagegen die Logarithmen der Expositionen als Abscissen eingetragen werden, auf einer geraden Linie liegen müssen, und weiter, dass, wenn die optischen Dichtigkeiten, wie man sie durch photometrische Messungen erhält, den copirenden Dichtigkeiten gleichwerthig wären, diese gerade Linie unter einem Winkel von 45 Grad geneigt sein müsste“ (s. S. 242).

Die Auffindung der günstigsten Verhältnisse wird man nun zweckmässig mit der Bestimmung der Natur und der Menge des Alkalis beginnen. Für jedes der in Betracht kommenden Alkalien (Natriumsulfit, Soda, Pottasche, Trinatriumphosphat, Ammoniak, Aetzalkalien) werden mit wechselnden Alkalimengen angesetzte, sulfithaltige Entwicklerlösungen[2]) unter Einhaltung einer geeigneten Entwicklungszeit und einer bestimmten mittleren Temperatur zum Hervorrufen von im Scheiner-Sensitometer belichteten Plattenstreifen verwendet und die erhaltenen Dichtigkeiten sowie die Intensität des gleichzeitig entstandenen „Schleiers“ photometrisch bestimmt. Es empfiehlt sich, nach dem Vorgange von Eder das Hartmann'sche Mikrophotometer hierbei zu Grunde zu legen. Die graphische Darstellung der für bestimmte Lichtbeträge erhaltenen Schwärzungen und die Construction der Schleiercurven in

1) Phot. Corresp. 1900. S. 189.

2) Das Verhältniss von Wasser, Sulfit und Entwicklersubstanz nimmt man bei diesen vorläufigen Versuchen, wie für die Bestimmung des „relativen Reductionswerthes“ vorgeschrieben.

ähnlicher Weise, wie dies Hurter und Driffield bei der Untersuchung der Pyrogallussäure gethan haben, oder gründlicher und übersichtlicher in der Art, wie dies Eder in seiner Arbeit: System der Sensitometrie photographischer Platten, ausgeführt hat (s. S. 199 und 241), gewährt nun alsbald einen übersichtlichen Einblick sowohl bezüglich der Natur als auch der Menge des anzuwendenden Alkalis. Sind diese Versuche zu einem vorläufigen Abschlusse gekommen, so beginnt man mit der Ermittlung der geeignetsten Entwicklermenge, bezw. des Verhältnisses zwischen Entwicklermenge und Alkalimenge.

Die erlangten Versuchsergebnisse werden wie üblich graphisch dargestellt. In einer besonderen Versuchsreihe ist nun noch der Einfluss zu ermitteln, welchen Variationen in der Sulfitmenge bedingen Hurter und Driffield fanden[1]) bei ihrer Untersuchung der Pyrogallussäure, dass das „Natriumsulfit wenig oder keinen Einfluss auf die Dichtigkeit des Bildes" zu haben scheint. Dieses trifft jedoch keineswegs auch für alle anderen Entwicklersubstanzen zu.[2]) Was die Pyrogallussäure betrifft, so fand Andresen in Uebereinstimmung mit Hurter und Driffield, dass Schwankungen im Sulfitgehalt wohl die Färbung des Negativs beeinflussen, die Dichtigkeitsverhältnisse im Bilde jedoch fast ganz intact lassen. Ganz anders verhalten sich Hydrochinon, Paramidophenol, Metol, Brenzcatechin, Eikonogen. Fehlt in carbonatalkalischen Lösungen dieser Substanzen das Natriumsulfit gänzlich, so werden erheblich geringere Dichtigkeiten erhalten, als bei Anwesenheit des Salzes in einer solchen Menge, wie sie in der Photographie üblich ist. Ist der Sulfitgehalt einer Entwicklerlösung gering, z. B. auf 1 g Entwicklersubstanz 1 g Natriumsulfit, welches Quantum genügt, die Lösung während der Dauer des Versuches vor Oxydation durch die Luft zu schützen, so erkennt man deutlich, dass ein Anwachsen der Dichtigkeiten stattgefunden hat gegenüber dem völligen Fehlen des Salzes; immerhin genügt ein so geringer Sulfitgehalt für die meisten Entwicklersubstanzen nicht, um das Maximum der Dichtigkeiten zu erhalten. Der Sulfitgehalt spielt somit eine durchaus wesentliche Rolle, welcher in jedem einzelnen Falle Rechnung getragen werden muss.

Andresen[3]) studirte diese Verhältnisse genauer beim Hydrochinon und beim Chlorhydrochinon und kam zu dem überraschenden Resultate, dass man die Sulfitmenge so wählen kann, dass das Hydrochinon bei gleich langer Entwicklungsdauer und unter sonst genau gleichen Bedingungen stärkere Schwärzungen gibt, als das Chlorhydrochinon,

1) Eder's Jahrbuch 1899. S. 225.
2) Eder's Jahrbuch 1899. S. 515.
3) Phot. Corresp. 1900. S. 197.

welches vordem als die unter allen Umständen rapidere Entwicklersubstanz galt. Die nachstehende Tabelle wie auch das beigefügte Diagramm veranschaulichen die Abhängigkeit der Wirkungsweise von dem Sulfitgehalt für die genannten Entwicklersubstanzen.

	Belichtung in H.-M.-S.	Sulfitmenge g			
		0	1	4	8
Hydrochinon	30	2,057	2,494	2,245	2,025
Chlorhydrochinon		1,665	2,394	2,587	2,650

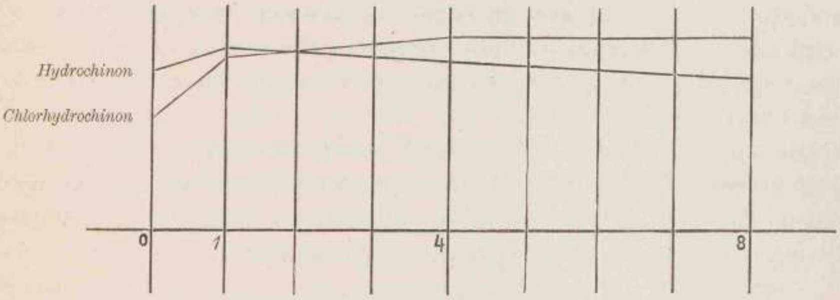


Tabelle und Diagramm lassen deutlich das grössere Sulfitbedürfniss des Chlorhydrochinons erkennen. Bei geringem Sulfitgehalt ist das Hydrochinon überlegen. Steigert man den Sulfitzusatz, so beobachtet man beim Chlorhydrochinon ein stetiges Ansteigen der Schwärzungen, während das Hydrochinon aus bisher nicht genügend aufgeklärten Ursachen bei vermehrtem Sulfitzusatz langsam nachlässt.

Hat man sich nun zur Annahme einer bestimmten Proportion Entwicklersubstanz: Alkali: Sulfit entschlossen, so ist noch die Wassermenge zu bestimmen. Dieselbe ist abhängig von dem „relativen Reductionswerthe und dem Moleculargewichte“ der fraglichen Entwicklersubstanz, und so zu bemessen, dass das gerade Stück der „charakteristischen Curve“ mit der Abscissenachse bei einer angemessenen Entwicklungszeit einen Winkel von 45 Grad einschliesst.

Mit der Ermittlung der Concentration findet nun die erste fundamentale Arbeit ihren Abschluss. Als das Ergebniss derselben haben wir eine (eventuell mehrere) Normal-Entwicklerlösung, deren besondere Eigenschaften nun in einer Specialuntersuchung festgelegt werden müssen.

Wie Andresen schon eingangs erwähnte, beanspruchen solche Entwicklerlösungen unser Interesse in mehrfacher Hinsicht, und zwar:

1. bezüglich der Schnelligkeit, mit welcher bestimmte Schwärzungen erhalten werden.

v. Hübl[1]) hatte für diesen Begriff das Wort „Stärke“ vorgeschlagen. Andresen ist der Meinung, dass diese Bezeichnung noch nicht eindeutig genug ist, und möchte lieber das Wort „Rapidität“ dafür anwenden. Um ein charakteristisches Bild der Rapidität einer bestimmten Entwicklerlösung zu erhalten, wird man wieder den Weg der graphischen Darstellung betreten und „Rapiditätscurven“ construiren, indem man im Scheiner'schen Sensitometer belichtete Plattenstreifen 1, 2, 3, 4 u. s. w. Minuten entwickelt und die correspondirenden, bestimmten Lichtbeträgen entsprechenden Schwärzungen als Ordinaten in ein Diagramm einträgt, auf dessen Abscissenachse die Entwicklungszeiten verzeichnet sind. So wird z. B. die Rapiditätscurve für 1 Secunden-Meter-Kerze erhalten, indem man das Feld Nr. 2 des Scheiner'schen Sensitometers für die Ausmessungen zu Grunde legt. Das Feld Nr. 11 des Sensitometers entspricht annähernd 0,1 S.-M.-K., das Feld Nr. 20 annäherd 0,01 S.-M.-K. Für grössere Lichtbeträge ist die Normalbelichtungszeit von 1 Minute entsprechend zu verlängern, bezw. die Scheiner'sche Normallampe in geringerem Abstande vom Instrumente aufzustellen.[2])

Trägt man die für bestimmte Lichtmengen (z. B. 100, 50, 10, 5, 1, 0,5, 0,1, 0,15 u. s. w. S.-M.-K.) erhaltenen Rapiditätscurven zusammen in ein Diagramm ein, so ergibt sich für die zu Grunde gelegte Plattensorte die Construction der „charakteristischen Curve“ für eine beliebig gewählte Entwicklungszeit in einfacher Weise, indem man an dem betreffenden Punkte der Abscissenachse eine Senkrechte errichtet und die den Schnittpunkten derselben mit den Rapiditätscurven entsprechenden Schwärzungen als Ordinaten in ein Hurter und Driffield'sche Diagramm einzeichnet, auf dessen Abscissenachse die Logarithmen der correspondirenden Lichtbeträge eingetragen sind. Man ist dadurch in den Stand gesetzt, auf constructivem Wege die günstigste Entwicklungszeit mit Sicherheit zu ermitteln.

Die Rapidität einer Entwicklerlösung ist eine Function der Temperatur derselben. Es ist daher bei diesen Bestimmungen das genaue Einhalten einer bestimmten mittleren Temperatur (18 Grad C.) unbedingt nothwendig.

Von fundamentaler Bedeutung für die getreue Wiedergabe der Natur durch die Photographie ist

---

1) Eder's Jahrbuch 1899. S. 183.

2) Vgl. Eder, System der Sensitometrie phot. Platten. Phot. Corresp. S. 241.

2. die Abstufung der Dichtigkeiten (Gradation), welche der Entwickler gibt.

Hurter und Driffield hatten in ihren ersten Arbeiten die Ansicht vertreten, dass das Dichtigkeitsverhältniss im Negativ lediglich eine Function der Exposition (des Productes aus Lichtintensität und Zeit) und der Empfindlichkeit der Platte sei. Neuerdings[1]) halten sie das Gesetz von der Constanz der Dichtigkeitsverhältnisse jedoch nicht mehr in dieser bestimmten Fassung aufrecht, sondern gestehen vielmehr unumwunden ein, dass „Veränderungen in der Concentration und Zusammensetzung der Entwicklerflüssigkeiten“ die Dichtigkeitsverhältnisse beeinflussen.

Die mehrfach erwähnte fundamentale Untersuchung der Pyrogallussäure, welche sich an diese Erkenntniss anschloss, wird für alle späteren Arbeiten auf diesem Gebiete stets grundlegend und vorbildlich wirken müssen.

Die drei wichtigsten Mittel, durch welche man, von einer bestimmten Normal-Entwicklerlösung ausgehend, auf die Abstufung der Dichtigkeiten einwirken kann, sind:

a) Zusatz von Bromkalium zur Normal-Entwicklerlösung;

b) Variationen in der Temperatur derselben;

c) Variationen in der Entwicklungszeit.

Hierauf soll erst weiter unten näher eingegangen werden.

Was nun

3. denjenigen Minimalbetrag an Licht betrifft, welchen die Entwickler eben noch hervorzurufen vermögen, so ist zu bemerken, dass die im Handel befindlichen Entwicklersubstanzen keine grossen Unterschiede in dieser Richtung darbieten[2]); immerhin sind solche vorhanden.[3]) Andererseits gibt es aber viele organische Verbindungen, welchen sehr verschiedenes Entwicklungsvermögen eigen ist. Es ist daher wünschenswerth, dass bei der Beschreibung neuer Entwicklersubstanzen, bezw. bestimmter Entwicklerlösungen derselben, dieser Punkt berücksichtigt und thunlichst ziffernmässig ausgedrückt wird. Andresen schlägt vor, dabei den Eder'schen Eisenoxalat-Entwickler in folgender, von Hurter und Drieffield bevorzugten Zusammensetzung als Normalentwickler anzunehmen:

---

1) Eder's Jahrbuch 1899. S. 197 ff.

2) Precht glaubte einen Satz vom constantem Schwellenwerth für alle Entwickler aufstellen zu können (Phot. Corresp. 1897. S. 485), jedoch gilt derselbe weder genau noch allgemein (Phot. Corresp. 1900. Octoberheft).

3) Andresen, Phot. Corresp. 1899. S. 211.

A.

Neutrales oxalsaures Kali	1 Th.
Destillirtes Wasser	4 „

B.

Eisensulfat	1 Th.
Citronensäure	0,01 Th.
Destillirtes Wasser	3 Th.

C.

Bromkalium	1 Th.
Destillirtes Wasser	100 „

Zum Gebrauche mischt man:

100 Th. von A,
25 „ „ B,
10 „ „ C.

Die Temperatur der Lösung soll beim Entwickeln 18 Grad betragen. Man entwickelt 5 Minuten und badet dann einige Minuten in 2 proc. Salzsäure, wäscht darauf in reinem Wasser und fixirt in einer Lösung von Natriumhyposulfit 1 : 3.

Bei vergleichenden Bestimmungen werden im Scheiner'schen Sensitometer belichtete, einer und derselben Platte entnommene Streifen mit dem Normal-Eisenentwickler, bezw. mit der fraglichen Entwicklerlösung hervorgerufen und dabei der gleiche Klarheitsgrad thunlichst eingehalten. Nach dem Trocknen der Vergleichsproben wird die Schwärzung des mit dem Normalentwickler letzterschienenen Feldes photometrisch bestimmt und das correspondirende Feld auf der Vergleichsplatte aufgesucht. Den Gebieten gleicher Schwärzung entsprechen nun bestimmte „relative Empfindlichkeiten“ a und b, welche den Tabellen, die dem Instrumente beigelegt sind, entnommen werden können. Andresen schlägt vor, den Quotienten $\frac{a}{b}$ als „Expositionsfactor“ zu bezeichnen. Derselbe gibt an, mit welchem Zahlenwerth die für den Normalentwickler richtige Expositionszeit zu multipliciren ist, um bei Entwicklung mit der fraglichen Substanz die gleiche Durchzeichnung in den Schattenpartien zu erhalten. Um dies an einem Beispiel zu erläutern, wollen wir annehmen, der bromkaliumreiche Eisen-Entwickler habe 12 Grad Scheiner ergeben und die Schwärzung dieses Feldes möge correspondiren mit derjenigen des Feldes Nr. 15 des zweiten, mit der fraglichen Entwicklerlösung hervorgerufenen Plattenstreifens, dann ist der Expositionsfactor:

$$\frac{a}{b} = \frac{14,4}{29,8},$$

d. h. zur Erzielung der gleichen Durchzeichnung der Schattenpartien würde die fragliche Entwicklerlösung nur etwa die halbe Expositionszeit erfordern.

4. Die Fundamentaleigenschaft eines jeden guten „Entwicklers“, nur belichtetes Halogensilber zu reduciren, nicht belichtetes dagegen intact zu lassen, sehen wir nicht immer streng gewahrt. Häufig werden mehr oder weniger dichte „Schleier“ beobachtet, welche die Qualität der Negative beeinflussen. Es ist daher für die Charakterisirung einer Normal-Entwicklerlösung nothwendig, ihr Verhalten in dieser Hinsicht für verschiedene Temperaturen festzulegen.

Eder[1]) hat verschieden dichte „Schleier“ photometrisch bestimmt und Angaben gemacht über die Bedeutung, welche Schleier von bestimmter Dichtigkeit für die photographische Praxis besitzen (s. S. 234).

In sehr anschaulicher Weise wird das Verhalten einer Entwicklerlösung in Bezug auf diesen Punkt charakterisirt, wenn man nach dem Vorgange von Hurter und Driffield und Eder[2]) für bestimmte Temperaturen gültige „Schleiercurven“ constuirt. Dies geschieht in der Weise, dass man eine Anzahl Plattenstreifen bei bestimmten Temperaturen verschieden lange mit der Entwicklerlösung behandelt und darauf die eingehaltenen Entwicklungszeiten auf die Abscissenachse, sowie die Logarithmen der correspondirenden Schleierdichtigkeiten als Ordinaten einträgt (s. S. 235).

Bemerkenswerth und für die photographische Praxis wichtige Unterschiede zeigen

5. die verschiedenen Entwickler mit Bezug auf diejenige Eigenschaft, welche wir als ihre „Abstimmbarkeit“ bezeichnen.

Dieselbe gestattet, wenn in ausgesprochenem Grade vorhanden, in weiten Grenzen auf die Abstufung der Dichtigkeiten einzuwirken. Von den Mitteln, deren sich die Photographie zu diesem Zwecke bedient, ist

a) der Zusatz von Bromkalium zur Entwicklerlösung weitaus am populärsten.

Weniger bekannt, aber nicht weniger bedeutsam ist der Einfluss, welchen

b) Variationen in der Temperatur, und

c) Variationen in der Entwicklungszeit auf die Abstufung der Dichtigkeit auszuüben vermögen.

Vermittels Bromkaliumzusatz kann man nur die Gegensätze vergrössern, durch die unter b und c genannten Mittel lässt sich da-

1) Phot. Corresp. 1899. S. 529.
2) Phot. Corresp. 1900. S. 241.

gegen ein Einfluss nach beiden Richtungen geltend machen; man kann die Gegensätze vergrössern, jedoch auch verkleinern.

Bei der Charakterisirung von Normal-Entwicklerlösungen ist der Einfluss von Bromkaliumzusätzen und von Variationen in der Temperatur systematisch zu untersuchen und graphisch darzustellen. Der Einfluss der Entwicklungszeit dagegen kann dem Diagramm der „Rapiditätscurven" entnommen werden, indem man, wie oben näher angegeben, die „charakteristische Curve" für verschiedene Entwicklungszeiten construirt und deren Verlauf und Neigungswinkel vergleicht.

Die Specialuntersuchung einer neuen Normal-Entwicklerlösung würde sich also insgesammt zu erstrecken haben auf:

1. die graphische Darstellung der „Rapiditätscurven" für Lichtbeträge, wie sie für die Photographie mit Bromsilbergelatine in Betracht kommen,

2. die Ermittlung des „Expositionsfactors",

3. die graphische Darstellung der „Schleiercurven" für Temperaturen, wie sie beim Entwickeln in Frage kommen können,

4. die graphische Darstellung der „Abstimmbarkeit" durch Bromkaliumzusatz, sowie durch Unterschiede in der Temperatur und der Entwicklungszeit.

Sehr bemerkenswerthe Resultate veröffentlichte Watkins[1]) über die Beziehungen zwischen dem Erscheinen des Bildes im Entwickler und der zur Erreichung einer bestimmten Gradation erforderlichen Gesammtentwicklungsdauer. Er fand, dass für jede einzelne Entwicklersubstanz ein Factor existirt, welcher, mit der in Secunden ausgedrückten Dauer des Auftretens der ersten Bildspuren multiplicirt, die erforderliche Entwicklungsdauer ergibt. Er veranschaulicht diese Beziehungen durch folgende Tabelle:

	Erscheinen des Bildes nach Secunden	Factor	Entwicklungsdauer nach Minuten
Pyrogallol	16	7	$1^3/_4$
Metol	5	22	$1^7/_8$
Ortol	15	8	2
Adurol	50	5	4
Brenzcatechin	42	9	$6^1/_4$
Hydrochinon	62	5	$5^1/_4$
Glycin	62	$6^1/_2$	7
Hydrochinon-Metol	7	13	$1^1/_2$

1) The Journal of the Camera Club 1900. S. 2 ff.

Die Lösungen waren in genau gleicher Weise bereitet; 31,1 g der fertigen Entwicklerlösungen enthielt:

0,259 g Entwicklersubstanz,
0,777 g Natriumsulfit,
1,555 g Natriumcarbonat.

Bromkalium wurde in keinem Falle zugefügt.

Der Factor bleibt nach Watkins constant; er wechselt nicht mit der Temperatur oder der Alkalimenge, wie dies hinsichtlich des Erscheinens des Bildes bekanntlich der Fall ist.

---

4. Abschnitt.

Die Entwicklersubstanzen des Handels mit Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

1. Paraphenylendiamin $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\,(1)\\NH_2\,(4)\end{matrix}$.

Das Paraphenylendiamin wurde im Jahre 1888 von Andresen als Entwickler erkannt und in Deutschland unter Patentschutz gestellt. Es entwickelt schon mit Natriumsulfit allein etwas, jedoch nur sehr langsam. Kohlensaure Alkalien steigern die Energie des Präparats zwar beträchtlich, jedoch nicht in einem für die photographische Praxis ausreichenden Grade. Man ist vielmehr genöthigt, zu der Verwendung von Aetzalkalien zu greifen. Nun genügen zwar geringe Mengen davon, sehr kräftig deckende Entwickler vermittels Paraphenylendiamin herzustellen, allein das zugefügte Aetzalkali geht mit dem Paraphenylendiamin keine Verbindung ein, es ist als solches in dem Entwickler enthalten und verursacht daher leicht die bekannten unangenehmen Erscheinungen. Diese Thatsachen haben zur Folge gehabt, dass das Paraphenylendiamin von Deutschland aus nicht in den Handel gelangt ist.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika wurde das Paraphenylendiamin durch die Firma Anthony in New-York unter dem Namen Metacarbol, wie es scheint ohne durchschlagenden Erfolg, als Entwickler empfohlen.

Das Andresen ertheilte D. R. P. 46945 vom 1. August 1888 ist erloschen. Es erstreckte sich auf die „Verwendung des Paraphenylendiamins, des Paratoluylendiamins und des Xylylendiamins zur Entwicklung photographischer Bilder in Chlor-, Brom- und Jodsilber enthaltenden Schichten“.

In der Seitenkette alkylirte Derivate des Paraphenylendiamins wurden durch das D. R. P. 69582 der Firma J. Hauff in Feuerbach geschützt; die Erfindung umfasst

„Mono-, Di- und Tetramethyl- (Aethyl-) Derivate“ des

1. p-Phenylendiamins,
2. p-Toluylendiamins,
3. p-Xylylendiamins,
4. $\alpha:\beta$-Naphtylendiamins,
5. $\alpha:\alpha$-Naphtylendiamins

und es wird geltend gemacht, dass die alkylirten Diamine sich durch ausserordentliche Löslichkeit, sowie durch die Eigenschaft auszeichnen, schon mit kohlensauren Alkalien das photographische Bild zu entwickeln.

Auf die Anwendung eines ebenfalls in der Seitenkette substituirten Derivates des Paraphenylendiamins, des Paramidophenylglycins $C_6H_4{}^{NH_2}_{\overset{\text{H}}{N}CH_2COOH}$ als Entwickler meldeten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brünig in Höchst a. M. ein Patent in Deutschland an, welches jedoch versagt wurde.

Eine dritte Reihe von Derivaten des p-Phenylendiamins u. s. w. deckt das D. R. P. 102755 von J. Hauff & Co.; dasselbe schützt solche Derivate des p-Phenylendiamins u. s. w., welche in der einen Amidogruppe alkylirt und in der anderen den einwerthigen Essigsäurerest CH_2COOH enthalten und somit die allgemeine Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\,N\cdot R_2\\(4)\,N{<}^{C_nH_{2n}COOH}_{H}\end{matrix}\ (R = \text{Alkyl}) \text{ besitzen.}$$

Der Patentanspruch lautet:

„Verwendung der Alkylglycine des p-Phenylendiamins, p-Toluylendiamins, p-Xylylendiamins, α-β-Naphtylendiamins, α-α-Naphtylendiamins zur Entwicklung des photographischen Bildes.“

Derivate des Paraphenylendiamins sind bisher nicht in den Handel gekommen. Ausser unter dem Namen Metacarbol findet das Paraphenylendiamin selbst noch als Bestandtheil des Hydramins (siehe dieses) als Entwickler Verwendung.

2. Paramidophenol $C_6H_4{}^{OH\ (1)}_{NH_2\ (4)}$.

Die ersten Versuche, mit Paramidophenol zu entwickeln, unternahm Andresen im Jahre 1888 (Farben-Industrie 1889. S. 187). In

der Folge hat diese Verbindung sowohl als solche, wie auch in Form verschiedener Derivate eine ganz eminente Bedeutung als Entwickler erlangt. Durch die Anwesenheit beider Arten von „wirksamen Gruppen“ erlangt das Paramidophenol, als chemisches Individium betrachtet, eine gewisse Doppelnatur. Dasselbe bildet z. B. zwei Reihen von salzartigen Verbindungen, solche mit Alkalien, Phenolate, von der Zusammensetzung $C_6H_4{}^{OR}_{NH_2}$ (R = Na, K), bei welchen somit der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch ein Element der Gruppe der leichten Metalle vertreten ist und andererseits solche mit Säuren, bei welchen ein Aequivalent einer Säure (Salzsäure, Schwefelsäure) an die Amidogruppe angelagert ist. Der letzteren Kategorie gehört das Handelsproduct, meist salzsaures Paramidophenol $C_6H_4{}^{OH}_{NH_2\,HCl}$, an, während die vermittels Aetzalkalien gebildeten Phenolate nur in Form äusserst concentrirter wässeriger Lösungen, welche erhebliche Sulfitmengen enthalten, haltbar sind (Rodinal).

Beide Arten von Salzen sind ausserordentlich leicht löslich in Wasser, während die freie Base, das eigentliche Paramidophenol, schon zu den schwerer löslichen Verbindungen gerechnet werden muss.

Der Anspruch des Andresen ertheilten, von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin übernommenen D. R. P. 60174 vom 27. Januar 1891 lautet:

„Verwendung von p-Amidophenol und von p-Amidokresol, sowie ihre Substitutionsproducte zum Entwickeln photographischer Bilder in halogensilberhaltigen Schichten.“

Als wichtig für die Photographie haben sich auch gewisse in der Amidogruppe substituirte Derivate des Paramidophenols erwiesen. Von diesen Verbindungen nimmt das

3. Metol $\left(C_6H_4{}^{OH}_{N{}^{CH_3}_{H}}\right)_2 H_2SO_4$

den ersten Rang ein. Von Bogisch in seinen Eigenschaften als Entwickler erkannt, wurde das Metol im Jahre 1891 zuerst von der Firma J. Hauff in Feuerbach, später auch von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in den Handel gebracht.

Die dem Metol zu Grunde liegende Entwicklersubstanz ist das Methyl-Paramidophenol $C_6H_4{}^{OH}_{N{}^{CH_3}_{H}}$. Durch den Eintritt der Alkylgruppe in die NH_2-Gruppe ist eine Zunahme sowohl der entwickelnden Kraft, als auch

der Löslichkeit in Wasser eingetreten. Das Metol pflegt aus diesem Grunde vorzugsweise mit kohlensauren Alkalien verwendet zu werden.

Das der Firma J. Hauff ertheilte D. R. P. 69582 ist, soweit es die Verwendung der Derivate des Paramidophenols betrifft, vom Patente Nr. 60174 abhängig. Es betrifft:

„Alkylirte Amidophenole von der Zusammensetzung $<^{OH}_{NR_1 R_2}$ und zwar Mono- und Dimethyl- (Aethyl-) Derivate des

1. p-Amidophenols,
2. o-Amido-m-kresols,
3. m-Amido-o-kesols,
4. m-Amido-(v) m-xylenols,
5. m-Amido-p-xylenols,
6. o-Amido-(v) o-xylenols,
7. o-Amido-(s) m-xylenols.

4. Glycin $C_6H_4{}^{OH}_{N^{H}_{CH_2}COOH}$.

Diese Verbindung geht aus dem Paramidophenol hervor durch Einführung des Essigsäurerestes CH_2COOH in die Amidogruppe. Der saure Charakter, den die Anwesenheit eine Hydroxylgruppe dem Paramidophenol verleiht, wird dadurch soweit gesteigert, dass nunmehr schon mit kohlensauren Alkalien leichtlösliche Alkalisalze gebildet werden. Es lassen sich daher unter ausschliesslicher Verwendung kohlensaurer Alkalien vermittels Glycin concentrirtere Vorrathslösungen herstellen als mit Paramidophenol. Die Energie des Glycins als Entwickler ist nicht völlig so gross wie diejenige des Paramidophenols, dagegen ist das Glycin wiederum durch seine hervorragende Abstimmbarkeit dem Paramidophenol gegenüber im Vortheil. Das Glycin wird in den Handel gebracht durch die Firma J. Hauff in Feuerbach und die „Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin“.

Das D. R. P. 75505 von J. Hauff vom 11. November 1891 lautet auf die „Verwendung der Glycine von Amidophenolen in Lösungen mit kohlensauren Alkalien zur Entwicklung des photographischen Bildes in Halogensilber haltenden Schichten“.

5. Eurekin.

Unter diesem Namen gelangt die Bisulfitverbindung des Methylen-p-Amidophenols, $C_6H_4{}^{OH}_{NCH_2}$, $NaHSO_3$, in den Handel. Die Verbindung kann nach einem inzwischen erloschenen Patente (D. R. P. 68707) der

„Gesellschaft für chemische Industrie“ in Basel erhalten werden, indem man auf eine ätzalkalische Lösung von Paramidophenol Formaldehyd einwirken lässt, das gebildete Natronsalz des Methylen-p-Amidophenols vermittelst Kohlensäure zerlegt und die abgeschiedene Base $C_6H_4{}^{OH\ (1)}_{NCH_2\ (4)}$, in die beständige Bisulfitverbindung überführt. Die charakteristischen Eigenschaften der Verbindung sind in der Tabelle des nächsten Abschnittes mitgetheilt worden. Als Entwickler bietet die Substanz keine Vortheile vor dem Paramidophenol bezw. dem Glycin.

6. Diamidooxydiphenyl $\begin{array}{l} C_6H_3{}^{OH\ (1)}_{NH_2\ (4).} \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{array}$

Das Phenolat des Diamidooxydophenyls bringen die Firmen Cassella & Co. in Frankfurt a. M. und die „Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin“ als hochconcentrirte Lösung unter dem Namen Diphenal seit 1897 in den Handel. Als Entwicklersubstanz muss das Diamidooxydiphenyl, wie Andresen[1]) nachgewiesen hat, als ein Paramidophenol aufgefasst werden, in welches der einwerthige Anilinrest ($C_6H_4NH_2$) substituirt ist. Die in diesem Kern enthaltene Amidogruppe ist ohne Einfluss auf das Entwicklungsvermögen der Substanz. Das Diamidooxydiphenyl ist auch in Gegenwart kohlensaurer Alkalien sehr schwer in kaltem Wasser löslich, wodurch sich seine Anwendung in der Form des Phenolats ergiebt. Valenta[2]) fand, dass gut wirkende Entwickler erhalten werden, wenn man das Diamidooxydiphenyl mit Acetonsulfit ansetzt.

7. Ortol.

Das Ortol ist ein Gemenge von 1 Mol. Hydrochinon mit 2 Mol. schwefelsaurem Methyl-o-Amidophenol.

o-Amidophenol als solches entwickelt das latente Bild auf Bromsilber-Gelatine mit guten Details in den Schatten, jedoch mit äusserst geringer Deckung in den Lichtern. Andresen erörterte den Zusammenhang dieses Verhaltens mit dem geringen „relativen Reductionswerthe“, welchen er für o-Amidophenol fand.[3])

Die Firma J. Hauff in Feuerbach erhielt die Verwendung alkylirter o-Amidophenole als Entwickler geschützt (D. R. P. 71816 vom 25. September 1891), ohne zunächst Entwicklersubstanzen dieser Gruppe

1) Phot. Corresp. 1897. S. 587 ff.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1899. S. 521.

3) Phot. Corresp. 1898. S. 447.

in den Handel zu geben. Die alkylirten o-Amidophenole wirken kräftiger als die Muttersubstanzen. In Uebereinstimmung damit fand Andresen, dass auch der „relative Reductionswerth“ mit einer Einführung eines Alkyls gestiegen ist.

Auf die Verwendung der alkylirten o-Amidophenole in Verbindung mit Hydrochinon erhielt nun J. Hauff in Feuerbach ein Patent (D. R. P. 97596 vom 30. März 1897), dessen Anspruch folgenden Wortlaut hat:

„Verwendung der Verbindungen von 2 Mol. der in den deutschen Patentschriften Nr. 71816 (alkylirte o-Amidophenole) und Nr. 75505 (Glycine der Amidophenole) angeführten substituirten o-Amidophenole mit 1 Mol. Hydrochinon bezw. Brenzcatechin in Lösungen mit kohlensauren oder kaustischen Alkalien zur Entwicklung des latenten photographischen Bildes.“

Derartige Combinationen bieten den Vortheil, dass die damit gewonnenen Entwicklerlösungen haltbar sind, sich gut abstimmen lassen und ein gut graduirtes Bild ergeben, was ohne den Hydrochinonzusatz in einer nicht ausreichenden Weise der Fall ist.

Das Ortol wird durch die Firma J. Hauff in Feuerbach und die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in den Handel gebracht.

8. Hydrochinon $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OH\,(1)}{OH\,(4)}$.

Von Abney im Jahre 1880 als Entwickler erkannt, hat das Hydrochinon sich durch zwei besonders ausgeprägte Eigenschaften einen guten Platz unter den modernen Entwicklern erworben; das sind 1. seine gute Abstimmbarkeit bei Fehlexpositionen und 2. die Möglichkeit, kräftigste Deckungen im Negativ zu erzeugen. Das Hydrochinon wird gewöhnlich in Verbindung mit Pottasche verwendet, doch kann dasselbe auch in Form der unter Benutzung von Aetzalkalien gebildeten Alkaliphenolate von der typischen Zusammensetzung $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OR\,(1)}{OR\,(4)}$ $(R = Na, K)$ zum Entwickeln verwendet werden.

Das Hydrochinon bildet eine Verbindung mit schwefliger Säure von der Formel $3\,C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH} \cdot SO_2$, welche sich an der Luft langsam zersetzt und neben gewöhnlichem Hydrochinon in dem als Permanent-Hydrochinon bekannten, in gelben Nadeln krystallisirten Producte enthalten ist.

Mit der Herstellung des gewöhnlichen Hydrochinons beschäftigen sich eine Reihe Firmen, während das gelbe Permanent-Hydrochinon

hauptsächlich durch die Firmen Dr. Byk und die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin dem Markte zugeführt wird.

9. Adurol.

In den Laboratorien der Firmen Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin und J. Hauff & Co in Feuerbach wurde unabhängig von einander die Beobachtung gemacht, dass auch gewisse Halogensubstitutionsproducte des Hydrochinons gute Entwickler sind und dass diese Derivate das latente Lichtbild schneller ausentwickeln als die Muttersubstanz. In den Handel gelangen das Monochlorhydrochinon (Adurol-Hauff) und das Monobromhydrochinon (Adurol-Schering).

Ueber das Zustandekommen der rapideren Wirkungsweise der halogensubstituirten Derivate des Hydrochinons gingen die Ansichten auseinander. Andresen[1]) sprach die Ansicht aus, dass diese Erscheinung auf den Austausch des Halogens gegen die Sulfogruppe zurückzuführen sei, während Bogisch[2]) annimmt, dass „Chlorhydrochinon deswegen schneller und kräftiger arbeitet, weil es ungleich leichter zu Chlorchinon oxydirt werden kann, als Hydrochinon zu Chinon".

In einer späteren Publikation[3]) hat Andresen experimentell den Nachweis geführt, dass die Tendenz des beim Entwickeln intermediär gebildeten Chlorchinons $C_6H_3\begin{array}{l}O\,\rangle\\O\\Cl\end{array}$ in die beständige Form einer Hydrochinondisulfosäure $C_6H_2\begin{array}{l}OH\\OH\\(SO_3H)_2\end{array}$ überzugehen, als die Ursache der gesteigerten Rapidität anzusehen ist.

Auch Eder untersuchte das Adurol als Entwicklerpräparat und constatirte die bereits oben erwähnte schnellere Wirkungsweise. Er fand ferner, dass Adurol ohne Bromkalium klarer hervorruft als Hydrochinon und weicher wie dieses entwickelt, sowie dass sich schon mit kohlensauren Alkalien concentrirte Entwicklerlösungen herstellen lassen, die sehr gut haltbar sind.

In der deutschen Patentbeschreibung der Chemischen Fabrik auf Actien vorm. E. Schering ist die „Verwendung der Halogensubstitutionsproducte des Hydrochinons, Brenzcatechins und Pyrogallols als Entwickler in der Photographie" im Patentanspruch vorgesehen worden.

---

1) Phot. Corresp. 1899. S. 396.
2) Phot. Corresp. 1900. S. 98.
3) Phot. Corresp. 1900. S. 185 ff.

10. Brenzcatechin $C_6H_4{OH(1) \atop OH(2)}$.

Eder und Toth erkannten bereits im Jahre 1880 die Brauchbarkeit des Brenzcatechins als Entwickler.[1]) Um die sehr auseinander gehenden Urtheile anderer Forscher über den Werth dieses Entwicklers zu prüfen, nahm Eder im Jahre 1889 eine nochmalige Untersuchung der Substanz vor. Er erhielt gute Resultate und betrachtete nur noch den hohen Preis als alleiniges Hinderniss für die Einführung des Präparates in die Praxis.

Ein sehr reines Brenzcatechin erzeugt seit mehreren Jahren Dr. Ellon in Charlottenburg bei Berlin zu einem annehmbaren Preise.

11. Hydramin $C_6H_4{NH_2 \atop NH_2} \cdot {OH \atop OH}C_6H_4$.

Unter diesem Namen bringt die Firma Lumière in Lyon ein Additionsproduct gleicher Molecüle Hydrochinon und Paraphenylendiamin in den Handel. Das Product ist aus einer Untersuchung hervorgegangen, welche die Gebr. Lumière gemeinschaftlich mit Seyewetz über das Verhalten der Additionsproducte gewisser Amine mit Phenolen als Entwickler anstellten. Die genannten Forscher erhielten erst befriedigende Resultate, als sie das Aetzlithion als Alkali zur Verwendung brachten. Die charakteristischen Reactionen der Substanz sind in den Tabellen des V. Abschnittes berücksichtigt worden.

12. Pyrogallol $C_6H_3 \begin{matrix} OH(1) \\ OH(2) \\ OH(3) \end{matrix}$.

Die Pyrogallussäure war im ersten Stadium der Photographie mit Bromsilber-Gelatine die einzige in alkalischer Lösung wirkende Entwicklersubstanz. Sie wird auch heute noch viel verwendet. Die drei Hydroxylgruppen, welche ihr Entwicklungsvermögen ausmachen, stehen benachbart zu einander, so dass die „wirksame Gruppirung“, wie sie sich im Brenzcatechin vorfindet, in der Pyrogallussäure gewissermaassen zweimal enthalten ist. Von den beiden isomeren Trioxybenzolen, welche ausser der Pyrogallussäure noch existiren, wirkt das Phloroglucin $C_6H_3 \begin{matrix} OH(1) \\ OH(3) \\ OH(5) \end{matrix}$, welches nur Metastellungen enthält, überhaupt nicht als Entwickler, dagegen zeigt das Oxyhydrochinon nach Lumière schon

1) Phot. Corresp. 1880. S. 191.

Entwicklungsvermögen mit Natriumsulfit allein, was Andresen[1]) durch eigene Versuche bestätigte.

Die Pyrogallussäure wirkt, wie Eder[2]) definitiv nachwies, mit Natriumsulfit allein sehr wenig. Am besten kommt ihr Entwicklungsvermögen zur Geltung bei Benutzung kohlensaurer Alkalien, obwohl das Ammoniak, namentlich in England, noch vielfach als Alkali gewählt wird. Dagegen ist die Benutzung von Aetzalkalien mit Rücksicht auf die grosse Neigung damit bereiteter Lösungen, den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu absorbiren und rasch zu verderben, durchaus nicht am Platze.

In den mit kohlensauren Alkalien bereiteten Entwicklerlösungen ist die Pyrogallussäure bereits als Phenolat enthalten, so dass die sonst in Aether so leicht lösliche Substanz damit nicht mehr extrahirt werden kann. Die Pyrogallussäure liefert mit Acetonsulfit gut wirkende Entwickler.

13. Diamidophenol $C_6H_3\begin{matrix}OH\ (1)\\ NH_2\ (2).\\ NH_2\ (4)\end{matrix}$

Das salzsaure Salz des Diamidophenols obiger Zusammensetzung ist das Amidol. Durch das Andresen ertheilte D. R. P. 60174 vom 27. Januar 1891 als Entwicklersubstanz gekennzeichnet, fanden F. Reverdin und Ch. de la Harpe, dass bereits die Alkalinität des schwefligsauren Natrons genügt, um mit o-p-Diamidophenol energisch wirkende Entwickler anzusetzen. Im Juniheft der Phot. Corresp. von 1892 machte sodann Eder ausführliche Angaben über die Verwendung des Diamidophenols zum Entwickeln. Das Material für diese Untersuchungen hatte die Firma J. Hauff in Feuerbach geliefert, welche in Abhängigkeit vom Patente 60174 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin die „Anwendung von Amido-p-Amidophenol zum Entwickeln photographischer Bilder in halogensilberhaltigen Schichten unter Ausschluss kaustischer oder kohlensaurer Alkalien“ geschützt erhielt (D. R. P. 71816 vom 25. September 1891).

Das Amidol wird ausser durch die Firma Hauff durch die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin erzeugt.

Die Eigenschaft des Amidols, schon mit Natriumsulfit allein kräftig und klar arbeitende Entwickler zu geben, ist für solche Fälle von erheblichem Werthe, wo kohlensaure oder kaustische Alkalien die Bild-

1) Unveröffentlichte Untersuchungen.

2) Phot. Corresp. 1893. S. 118.

schicht und die Finger corrediren würden. Aus diesem Grunde hat sich auch die Anwendung des Amidols in heissen Gegenden besonders bewährt.

$$14.\ \text{Diamidoresorcin}\ C_6H_2\begin{matrix}OH\ (1)\\OH\ (3)\\NH_2\ (4)\\NH_2\ (6)\end{matrix}.$$

Das salzsaure Salz dieser Verbindung bringen die Gebr. Lumière in Lyon als mit Sulfit allein wirkende Entwicklersubstanz in den Handel und heben hervor, dass dasselbe gegen Bromkaliumzusatz empfindlicher sei, wie das nach seiner Anwendungsweise nahestehende Amidol. Das Diamidoresorcin war zu der Zeit seines Auftauchens im photographischen Markte als Entwickler bekannt und in Deutschland geschützt, einerseits durch Andresens Patent 60174 vom 27. Januar 1891, andererseits durch das inzwischen erloschene Patent 75131 vom 2. December 1892 der Firma J. Hauff, welches folgenden Wortlaut hatte:

„Anwendung von 1·3-Diamido-4·6-Dioxybenzol als photographischen Entwickler nach Patent 60174, in Verbindung mit löslichen schwefligsauren Salzen oder bei Anwendung von löslichen sauren schwefligsauren Salzen unter Zusatz der zur Neutralisation der letzteren nothwendigen Menge von löslichen Basen oder kohlensauren Salzen."

$$15.\ \text{Eikonogen}\ C_{10}H_5\begin{matrix}OH\,(\beta_1)\\NH_2\,(\alpha_1)\\SO_3Na\,(\beta_3)\end{matrix} + 2\tfrac{1}{2}\,H_2O.$$

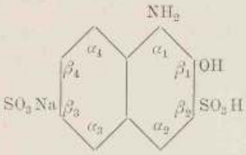
Während bisher lediglich Derivate der Benzolreihe besprochen wurden, stellt sich das Eikonogen als Abkömmling des Naphtalins dar. Es wurde im Jahre 1889 von Andresen als Entwickler erkannt und wird seitdem von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in grossem Maassstabe fabricirt und in den Handel gebracht.

Das Eikonogen ist eine Sulfosäure des α_1-β_1-Amidonaphtols. Letzteres ist auch in Gegenwart kohlensauer Alkalien in Wasser fast unlöslich. Die eingeführte Sulfogruppe vermittelt daher die Herstellung leichtlöslicher Alkalisalze. Während Entwicklersubstanzen der Benzolreihe durch Einführung von Sulfogruppen in ihrem Entwicklungsvermögen gewöhnlich so stark geschädigt werden, dass kohlensaure Alkalien nicht mehr genügen, dasselbe zu entfalten, hat die Sulfogruppe des Eikonogens in ihrer Stellung im zweiten Kern des Naphtalins nur einen untergeordneten Einfluss auf das Entwicklungsvermögen. Das Andresen ertheilte, von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation übernommene

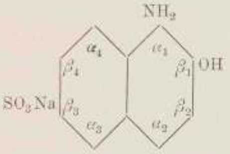
D. R. P. 50265 vom 10. Februar 1889 bezieht sich auf die „Verwendung der Diamidonaphtalinsulfosäuren und der Amidonaphtolsulfosäuren als Entwickler in der Photographie". Dasselbe hat zwei Zusätze, Nr. 53549 und 76208, welche weitere Naphtalinderivate als Entwickler schützen.

16. Diogen.

Das Diogen steht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Eikonogen nahe; es ist die Sulfosäure desselben und besitzt die Constitution:



während die Constitution des Eikonogens bekanntlich durch folgendes Schema veranschaulicht wird:



Die Anwesenheit einer zweiten Sulfogruppe in der β_2-Stellung ändert an der Eigenschaft des Eikonogens, die Details in den Schatten aufs Beste herauszuholen, nichts; es gesellt sich aber beim Diogen eine neue Eigenschaft hinzu, nämlich diejenige, energisch auf Bromkaliumzusatz zu reagiren und sich somit bei Ueberexposition sehr gut abstimmen zu lassen.

Es lassen sich vermittelss Diogen concentrirte, gebrauchsfertige Vorrathslösungen herstellen, die durch Variation in der Verdünnung und hinsichtlich des Bromkaliumzusatzes für Fehlexpositionen in sehr hohem Grade abgestimmt werden können.

---

5. Abschnitt.

Charakteristische Reactionen der Entwicklersubstanzen des Handels und analytische Erkennung derselben in Substanz und in Lösung.

Die Zahl der in der Photographie verwendeten Entwicklersubstanzen ist im Laufe des letzten Decenniums so beträchtlich angewachsen, dass dem Praktiker eine übersichtliche Zusammenstellung der charakteristischen

Reactionen dieser Körper von Nutzen sein wird. Die angefügte tabellarische Uebersicht, in welcher der Vollständigkeit wegen auch einige Entwicklersubstanzen berücksichtigt worden sind, welche nur vorübergehend in Gebrauch waren, ermöglicht es jedem Sachverständigen, Entwicklerpräparate irgend welcher Art, wie sie vielfach unter Phantasienamen, ohne Angabe der Entwicklersubstanz, im Markte auftauchen, auf ihre diesbezügliche Zusammensetzung zu untersuchen.

Es empfiehlt sich, bei der Untersuchung einen bestimmten systematischen Gang einzuhalten; die Objecte müssen in einer bestimmten Reihenfolge auf ihre Reactionen geprüft werden, damit man schnell und sicher erfährt, welche Entwicklersubstanzen anwesend und welche nicht anwesend sein können, um alsdann durch einige Specialreactionen die wirklich vorhandenen zu erkennen.

Der allgemeine Gang der Untersuchung ist nun etwas verschieden, je nachdem das zu untersuchende Entwicklerpräparat in fester Form oder aber in Form einer wässerigen Lösung vorliegt.

A. Das zu untersuchende Präparat ist fest.

Man versuche ein kleines Quantum der fein zerriebenen Substanz (1 g) in kaltem Wasser (100 ccm) aufzulösen.

a) Die Substanz löst sich nicht auf. Man prüfe auf Glycin, Diamidooxydiphenyl und Hydramin.

1. Die Substanz geht auf Zusatz von etwas festem Natriumsulfit und Pottasche in Lösung: Glycin. Man prüfe die Löslichkeit der ursprünglichen Substanz in Wasser auf Zusatz von Salzsäure (löslich) und von Essigsäure (unlöslich) und überzeuge sich, dass die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung bei der Oxydation mit Kaliumbichromat (1 : 15) den Chinongeruch erkennen lässt.

2. Der Körper löst sich auf Zusatz von Natriumsulfit und Pottasche nicht auf: Diamidooxydiphenyl, Hydramin.

Man prüfe das Verhalten gegen Oxydationsmittel, namentlich Bichromat und Schwefelsäure.

α) Es entsteht Chinon bei der Oxydation: Hydramin.

β) Es wird kein Chinon erhalten: Diamidooxyphenyl.

Man bestätige die gezogene Schlussfolgerung durch einige den Tabellen entnommene Reactionen oder durch Bestimmung des Schmelzpunktes.

b) Es bildet sich eine klare Lösung. In diesem Falle ist auf alle übrigen Entwicklersubstanzen zu prüfen.

Man füge zu der wässerigen Lösung der Substanz (z. B. 1 g in 100 ccm Wasser) etwas festes Natriumsulfit (5 g) und darauf etwas feste Pottasche (10 g).

1. Aus der Lösung scheidet sich ein feines Krystallpulver ab: Paramidophenol. Man überzeuge sich durch einige Specialreactionen von der Richtigkeit dieser Schlussfolgerung.

2. Die Lösung bleibt klar, aber dieselbe nimmt eine bestimmte Färbung an: Amidol, Eikonogen, Triamidophenol, Pyrogallol und Diamidoresorcin.

α) Die Färbung ist blau: Amidol. Man prüfe genauer auf Amidol.

β) Die Färbung ist goldgelb und ändert sich nicht weiter bei einigem Stehen der Lösung an der Luft: Eikonogen, Diogen.

Man füge zu einer wässerigen Lösung der ursprünglichen Substanz (1 : 100) etwas Salz- oder Schwefelsäure:

αα) Aus der Lösung scheiden sich weisse Krystallnadeln ab: Eikonogen.

ββ) Säure bewirkt keine Abscheidung: Diogen.

γ) Die Färbung ist grünlich, besonders bei kräftiger Berührung mit der Luft (Schütteln der Lösung in einer halbvollen Flasche) und die grünliche Färbung geht auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge in Braun über: Triamidophenol. Man führe die Eisenchloridreaction aus.

δ) Die Lösung nimmt eine bräunliche Färbung an, die sich bei Berührung der Flüssigkeit mit der Luft vermehrt: Pyrogallol, Diamidoresorcin. Man füge einige Tropfen Natronlauge zu der Lösung.

aa) Die bräunliche Färbung bleibt und vermehrt sich rasch: Pyrogallol. Man führe, um sich zu überzeugen, einige in der Tabelle angegebenen Specialreactionen aus.

bb) Die bräunliche Färbung schlägt in Blau um: Diamidoresorcin.

3. Die Lösung bleibt klar und hell (ohne Färbung): Adurol, Brenzcatechin, Eurekin, Hydrochinon, Metol, Ortol, Paramidophenol (bei grösserer Verdünnung), Paraphenylendiamin. Man prüfe, ob die ursprüngliche Substanz bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Chinon oder ein Chinonderivat liefert.

α) Es wird kein chinonartiger Körper gebildet: Brenzcatechin. Man führe die angegebenen Reactionen mit Eisenchlorid und Bleiacetat aus.

β) Es entsteht ein chinonartiger Körper, was alsdann am Geruch erkennbar ist beim Kochen der Lösung: Adurol, Hydrochinon, Eurekin, Metol, Ortol, Paramidophenol, Paraphenylendiamin.

Man extrahire die Oxydationsbrühe mit Aether, verdunste denselben, treibe das gebildete Chinonproduct mit Wasserdampf über und

führe nach dem Trocknen der Substanz eine Schmelzpunktbestimmung aus oder prüfe vermittelst der bekannten Flammenreaction auf Halogengehalt.

αα) Es liegt ein Halogenderivat des Chinons vor: Chlorhydrochinon, Bromhydrochinon. Man entscheide durch Bestimmung des Schmelzpunktes der ursprünglichen Substanz, welches der beiden Halogenderivate des Hydrochinons vorliegt.

ββ) Das gewöhnliche Benzochinon ist gebildet worden: Hydrochinon, Eurekin, Metol, Ortol, Paramidophenol, Paraphenylendiamin.

Man füge verdünnte Schwefelsäure zu der wässerigen Lösung des fraglichen Körpers bis zur deutlich sauren Reaction und schüttle die Lösung mit Aether aus.

aa) Es bleibt ein in langen Nadeln anschliessender Rückstand beim Verdunsten des Aethers: Hydrochinon, Ortol. Man überzeuge sich davon. Stammt das erhaltene Hydrochinon aus dem Ortol, so gibt die ursprüngliche Substanz bei der Oxydation die in der Tabelle erwähnte bordeauxrothe Färbung.

bb) Es bleibt kein in Betracht kommender Rückstand nach dem Abdunsten des Aethers: Eurekin, Metol, Paramidophenol, Paraphenylendiamin.

Man bereite sich eine Lösung des fraglichen Körpers in Wasser im Verhältniss 1:20, füge etwas verdünnte Schwefelsäure, und nach dem Abkühlen der Lösung durch einige Eisstückchen, die man hineinwirft, unter Umrühren soviel einer concentrirten Nitritlösung hinzu, dass der Geruch nach salpetriger Säure auftritt.

αα) Es scheidet sich eine Verbindung in feinen, verfilzten Nadeln ab: Metol. Man überzeuge sich durch die angegebenen Daten.

ββ) Es findet keine Abscheidung statt: Eurekin, Paramidophenol, Paraphenylendiamin. Man gebe etwas von der mit Nitrit erhaltenen klaren Flüssigkeit zu einer mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung der *α*-Naphtol-*ε*-disulfosäure (wird auch Andresen'sche Säure genannt und von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation hergestellt).

I. Es wird eine intensiv rothviolett gefärbte Lösung erhalten: Paramidophenol, Paraphenylendiamin. Man giesse von der Lösung auf Fliesspapier und betupfe mit Essigsäure:

α) Die Nuance wird ponceauroth: Paramidophenol.

β) Die Nuance bleibt rothviolett: Paraphenylendiamin.

II. Es entsteht kein Farbstoff (man giesse auf Fliesspapier und betupfe mit Essigsäure): Eurekin. Man übergiesse die ursprüngliche Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und achte darauf, ob sich schweflige Säure durch den Geruch zu erkennen gibt.

B. Das zu untersuchende Entwicklerpräparat ist eine wässerige Lösung.

Da wässerige Lösungen von Entwicklersubstanzen im Allgemeinen nur eine grössere Haltbarkeit bei Gegenwart von Sulfiten besitzen, so wird man diese Salze in flüssigen Entwicklerpräparaten stets vorfinden. Um sich zu überzeugen, genügt es, ein kleines Quantum der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern; der Geruch nach schwefliger Säure zeigt dann die Gegenwart eines Sulfites an.

Zur Erkennung der angewendeten Entwicklersubstanz fülle man ein kleines Quantum der ursprünglichen Lösung in ein Schälchen und gebe einige Tropfen concentrirter Natronlauge hinzu.

a) Die Lösung nimmt alsbald eine intensive Färbung an beim Stehen an der Luft.

α) Die Färbung ist intensiv blau: Diamidoresorcin. Man säuere eine kleine Menge der ursprünglichen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, verkoche die frei gewordene schweflige Säure, füge ein paar Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und verdünne stark mit Wasser. Die Lösung nimmt dabei die charakteristische, in der Tabelle angegebene Färbung an.

β) Die Lösung nimmt in Berührung mit der Luft schnell eine bräunliche Färbung an: Pyrogallol, Amidol, Triamidophenol. Man gebe wiederum ein kleines Quantum der ursprünglichen Lösung in ein Schälchen und füge eine reichliche Menge Pottasche in Substanz hinzu.

1. Die Lösung färbt sich blau: Amidol. Man verfahre, um sich zu überzeugen, wie beim Diamidoresorcin, oder man extrahire etwas der ursprünglichen sulfithaltigen Lösung mit Aether, verdunste denselben und nehme den Rückstand mit etwas Wasser auf. Eisenchlorid gibt damit eine rothe Färbung.

2. Die Lösung nimmt an der Luft eine bräunliche Färbung an: Pyrogallol. Um dies zu bestätigen, säuere man ein kleines Quantum der ursprünglichen Lösung mit Salzsäure an, extrahire mit Aether, löse den Rückstand nach dem Abdunsten des Aethers in Wasser und führe die in den Tabellen angegebene Reaction mit verwittertem Eisenvitriol aus.

3. Die Lösung färbt sich schmutzig grün: Triamidophenol. In diesem Falle ist die ursprüngliche (sulfithaltige) Lösung von vornherein gelblich gefärbt. Man überzeuge sich durch Ausführung der Eisenchloridreaction, wie beim Diamidoresorcin angegeben.

b) Natronlauge bewirkt keine erhebliche Aenderung der Färbung: Adurol, Brenzcatechin, Diamidooxydiphenyl, Diogen, Eiko-

nogen, Eurekin, Glycin, Hydramin, Hydrochinon, Metol, Ortol, Paramidophenol, Paraphenylendiamin.

Man füge zu einem Theile der ursprünglichen Lösung langsam und unter Umrühren Salzsäure und beobachte, ob eine Abscheidung eintritt oder nicht, und ob die eventuell abgeschiedene Verbindung sich in einem Ueberschuss der Salzsäure wieder auflöst oder nicht.

α) Es bildet sich ein weisser Niederschlag: Diamidooxydiphenyl, Diogen, Eikonogen, Glycin, Paramidophenol.

1. Der gebildete Niederschlag löst sich in überschüssiger Salzsäure nicht auf: Diogen, Eikonogen.

Man filtrire ab, wasche mit destillirtem Wasser nach und prüfe, ob beim Einäschern der Substanz auf dem Platinblech ein Rückstand bleibt.

αα) Die Substanz verbrennt ohne Aschenrückstand: Eikonogen.

ββ) Es bleibt eine weisse Asche: Diogen.

2. Der gebildete Niederschlag löst sich auf weiteren Zusatz von Salzsäure auf: Diamidooxydiphenyl, Glycin, Paramidophenol.

αα) Der gebildete Niederschlag löst sich jedoch nicht auf Zusatz von starker Essigsäure: Glycin.

ββ) Der gebildete Niederschlag löst sich auf in überschüssiger Essigsäure: Paramidophenol, Diamidooxydiphenyl.

Man säuere ein kleines Quantum der ursprünglichen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, verkoche die frei gewordene schweflige Säure und füge zu der kochend heissen Lösung etwas Kaliumbichromat.

γγ) Die Flüssigkeit verbreitet Chinongeruch: Paramidophenol.

δδ) Es ist kein Chinongeruch wahrnehmbar: Diamidooxydiphenyl.

β) Es entsteht auf Zusatz von Salzsäure zu der ursprünglichen Lösung kein Niederschlag: Adurol, Brenzcatechin, Eurekin, Hydramin, Hydrochinon, Metol, Ortol, Paraphenylendiamin.

Man säuere einen Theil der ursprünglichen Lösung mit Salzsäure an und schüttle mit Aether aus.

1. Es bleibt ein Rückstand nach dem Abdunsten des Aethers: Adurol, Brenzcatechin, Hydramin, Hydrochinon, Ortol.

αα) Der Rückstand gibt bei der Oxydation Chinon oder ein Chinonderivat: Adurol, Hydramin, Hydrochinon, Ortol.

Man säuere einen Theil der urprünglichen Lösung mit Schwefelsäure an, verkoche die frei gewordene schweflige Säure, oxydire mit Kaliumbichromat, extrahire mit Aether und prüfe auf Halogengehalt:

I. Das erhaltene Chinon enthält Chlor bezw. Brom: Chlorhydrochinon, Bromhydrochinon. Man entscheide durch Bestimmung des Schmelzpunktes, welches Halogenderivat des Hydrochinons vorliegt.

II. Es liegt das gewöhnliche Chinon vor: Hydramin, Hydrochinon, Ortol.

Tritt bei der Oxydation die in der Tabelle bei Ortol erwähnte Rothfärbung ein, so liegt diese Entwicklersubstanz vor, anderenfalls Hydramin oder Hydrochinon. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Entwicklersubstanzen liefert das Verhalten gegen salpetrige Säure, welche bei Anwesenheit von Hydramin die Diazoverbindung des Paraphenylendiamins erzeugt.

$\beta\beta$) Der Rückstand gibt kein Chinon: Brenzcatechin. Man überzeuge sich davon durch Ausführung der Reactionen mit Eisenchlorid und Bleiacetat.

2. Es bleibt nach dem Abdunsten des Aethers kein nennenswerther Rückstand: Eurekin, Metol, Paraphenylendiamin.

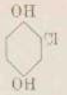
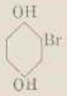
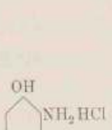
Man säuere wiederum einen Theil der ursprünglichen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, verkoche die freigewordene schweflige Säure und füge zu der mit Eis gekühlten Flüssigkeit Nitritlösung, bis der Geruch nach salpetriger Säure auftritt.

α) Nach dem Zufügen der Nitritlösung scheidet sich eine krystallinische Verbindung ab (Nitrosometol): Metol. Man überzeuge sich, dass mit α-Naphtol-ε-disulfosäure in ätzalkalischer Lösung kein Farbstoff gebildet wird.

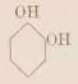
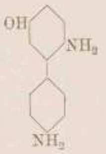
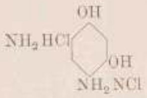
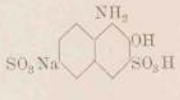
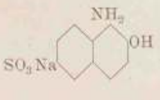
β Die mit Nitrit erhaltene Lösung gibt beim Eingiessen in eine ätzalkalische Lösung von α-Naphtol-ε-disulfosäure einen rothvioletten Farbstoff: Paraphenylendiamin.

γ) Es wird kein Farbstoff mit α-Naphtol-ε-disulfosäure gebildet (Aufgiessen auf Fliesspapier und betupfen mit Essigsäure): Eurekin.

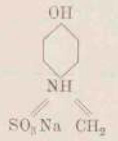
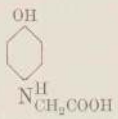
Im Vorstehenden ist der Gang der Analyse angegeben worden für den Fall, dass nur eine einzige Entwicklersubstanz in dem zu untersuchenden Präparate vorhanden ist. Etwas umständlicher gestaltet sich das Verfahren, wenn zwei oder mehrere Entwicklersubstanzen gleichzeitig vorkommen und nachgewiesen werden sollen. Doch helfen die Daten der Tabelle auch unter diesen Umständen zum Ziele, und es muss dem Nachdenken des Einzelnen überlassen bleiben, sich für jeden speciellen Fall mit Hilfe des hier gebotenen Materials den zur Erkennung der Substanzen führenden Weg zu suchen.

Handelsname	Wissenschaftliche Bezeichnung	Constitutionsformel	Krystallform	Schmelzpunkt der Verbindung	Löslichkeitsverhältnisse
Audurol-Hauff	Chlorhydrochinon		Zu Drusen vereinigte Nadeln aus Benzol; langgestreckte Tafeln aus Ligroin	103 – 104° C.	Sehr leicht lös-lich in Wasser, Alkohol und Aether, schwe- in Benzol, seh- schwer in Ligroin. Leich- löslich in heissem, schwe- in kaltem Chloroform
Audurol-Schering	Bromhydrochinon		Blättchen aus Benzol oder Ligroin	110—111° C.	Sehr leicht lös-lich in Wasse- Alkohol und Äther; leicht löslich in heissem Benzo- schwer in kaltem; schw- löslich auch i- heissem Ligro-
Amidol	Chlorhydrat des 2·4-Diamidophenols		Farblose Nadeln	Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen	Leicht löslic- in Wasser, schwer in Alkohol un- Aether

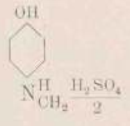
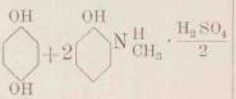
Verhalten gegen Säuren	Verhalten gegen Alkalien	Verhalten gegen Oxydationsmittel	Wird als Entwickler verwendet in Verbindung mit	Bemerkungen
Conc. Schwefelsäure fällt aus conc. wässerigen Lösungen das Adurol in Prismen	Bei Gegenwart kaustischer Alkalien aus der wässerigen Lösung durch Aether nicht ausschüttelbar; wird jedoch nach dem Ansäuern aufgenommen. Das nach dem Abdunsten des Aethers verbleibende Adurol erstarrt langsamer als in gleicher Weise gewonnenes Hydrochinon	Wird durch Oxydation in Chlorchinon vom Schmelzpunkt 57° C. verwandelt (Chinon schmilzt bei 116° C.). Treppenförmig übereinander gelagerte Tafeln	kohlensauren Alkalien (Pottasche)	—
Wird durch conc. Schwefelsäure aus der conc. Lösung in langen, verzweigten Nadeln abgeschieden	Bei Gegenwart von Aetzalkalien aus der wässerigen Lösung nicht ausschüttelbar; wird nach dem Ansäuern von Aether aufgenommen. Das nach dem Abdunsten des Aethers restirende Adurol erstarrt viel langsamer als entsprechend abgeschiedenes Hydrochinon	Wird durch Oxydation in Bromchinon vom Schmelzpunkt 55 — 56° C. übergeführt; rhombische Tafeln	kohlensauren Alkalien (Pottasche)	—
Wird durch conc. Salzsäure aus der wässerigen Lösung gefällt	Sulfithaltige Lösungen nehmen durch Zusatz von Pottasche eine blaue, durch Zusatz kaustischer Alkalien eine bordeauxrothe Färbung an	Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine intensiv rothe Färbung. Amidol gibt bei der Oxydation kein Chinon	neutralen, schwefligsauren Alkalien	Die wässerige Lösung der Substanz reagirt sauer.

Handelsname	Wissenschaftliche Bezeichnung	Constitutionsformel	Krystallform	Schmelzpunkt der Verbindung	Löslichkeitsverhältnisse
Brenzcatechin	1·2-Dioxybenzol		Breite Blätter (aus Benzol); prismatische Nadeln (aus Wasser)	104° C.	Leicht löslic in Wasser, Alkohol und Aether; löslic in kaltem Benzol
Diamidooxydiphenyl (im Diphenal)	Diamidooxydiphenyl		Aus Wasser in langen verfilzten Nadeln	148° C.	Leicht löslic in Alkohol, Eisessig un heissem Wass schwer in Benzol, fast unlöslich in kaltem Wass
Diamidoresorcin	Chlorhydrat des 4·6-Diamidoresorcins		Rhombische Tafeln	Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen	Sehr leicht lö lich in Wass schwer löslic in Alkohol und Aether
Diogen	Saures Natronsalz der α_1-Amido-β_1-naphtol-β_2-β_3-disulfosäure		Farblose Nadeln	Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen	Sehr leicht lö lich in heisse weniger leic in kaltem Wasser; unlö lich in Alkoh und Aether
Eikonogen	Natronsalz der α_1-Amido-β_1-naphtol-β_3-sulfosäure		Rhombische Tafeln	Verliert bei 110° C. $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Weiter erhitzt, zersetzt sich die Verbindung, ohne zu schmelzen	Leicht löslic in heissem weniger leic in kaltem Wasser. Nahe unlöslich in Alkohol un Aether

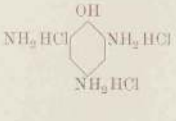
Verhalten gegen Säuren	Verhalten gegen Alkalien	Verhalten gegen Oxydationsmittel	Wird als Entwickler verwendet in Verbindung mit	Bemerkungen
—	Kann aus der wässerigen Lösung in Gegenwart kaustischer Alkalien nicht mit Aether ausgeschüttelt werden. Wird nach dem Ansäuern der Lösung vom Aether aufgenommen	Eine wässerige Brenzcatechinlösung gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda violettroth wird. Liefert kein Chinon	kohlensauren Alkalien	Bleiacetatlösung erzeugt in einer wässerigen Brenzcatechinlösung einen weissen Niederschlag.
Mit Säuren, z. B. Essigsäure, auch in kaltem Wasser löslich	Mit Natriumsulfit oder kohlensauren Alkalien nicht wasserlöslich; erfordert kaustische Alkalien zum Auflösen	Liefert bei der Oxydation kein Chinon	kaustischen Alkalien	Die Diazoverbindung des Diamidooxyphenyls gibt mit Andresens α-Naphtoldisulfosäure einen ponceaurothen Farbstoff (vergl. Paramidophenol).
Wird durch conc. Salzsäure sehr leicht aus der wässerigen Lösung gefällt	Sulfithaltige wässerige Lösungen geben auf Pottaschezusatz eine gelbbraune, auf Zusatz kaustischer Alkalien eine blaue Färbung	1 Tropfen Eisenchloridlösung erzeugt in verd. Diamidoresorcinlösung eine intensiv violette Färbung, die nach kurzer Zeit wieder verschwindet. Kein Chinon	neutralen, schwefligsauren Alkalien	Die wässerige Lösung der Substanz reagirt sauer.
Mineralsäuren scheiden aus der wässerigen Lösung des Diogens die freie Säure nicht ab	Schweflige, kohlensaure und kaustische Alkalien geben sehr leichtlösliche Salze. Aus der gelbgefärbten Lösung wird das Diogen durch Mineralsäuren wieder abgeschieden	Kein Chinon bei der Oxydation	kohlensauren Alkalien	—
Säuren scheiden aus der Lösung des Eikonogens die freie Säure in feinen weissen Nadeln ab	Alkalische Lösungen des Eikonogens besitzen eine goldgelbe Farbe	Kein Chinon bei der Oxydation	neutralen, schwefligsauren und mit kohlensauren Alkalien	—

Handelsname	Wissenschaftliche Bezeichnung	Constitutionsformel	Krystallform	Schmelzpunkt der Verbindung	Löslichkeitsverhältnisse
Eurekin	Bisulfitverbindung des Methylen-p-amidophenols	Wahrscheinlich: 	Lange dünne Nadeln aus Alkohol	Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen	Leicht löslich schon in kaltem Wasser, löslich in heissem Alkohol; unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform
Glycin	p-Oxyphenylglycin		Glimmerähnliche Blättchen	Schmilzt unter Zersetzung	Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether
Hydramin	Verbindung von 1 Mol. Hydrochinon mit 1 Mol. Paraphenylendiamin		Weisse Blättchen aus Wasser und Alkohol	Schmelzpunkt des aus Alkohol krystallisirten Productes bei 194—195° C. (schmilzt unter Dunkelfärbung)	Schwer löslich in kaltem Wasser (1:500), leicht in heissem (1:20), löslich in heissem Alkohol (1:15); ziemlich schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol
Hydrochinon	1·4-Dioxybenzol		Nadeln oder lange hexagonale Prismen	169° C.	Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser; schwerer in kaltem Wasser; sehr schwer löslich in kaltem Benzol

Verhalten gegen Säuren	Verhalten gegen Alkalien	Verhalten gegen Oxydationsmittel	Wird als Entwickler verwendet in Verbindung mit	Bemerkungen
Beim Uebergiessen der trockenen Substanz mit conc. Schwefelsäure Entwicklung von SO_2 unter Aufbrausen. Zusatz von Schwefelsäure zu einer conc. wässerigen Lösung des Eurekins bewirkt Abscheidung einer krystallisirten Verbindung, welche, mit conc. Schwefelsäure übergossen, SO_2 entwickelt und daher als die freie Säure des Eurekins $\left(C_6H_4\begin{matrix}OH\\N^{H}_{CH_3}\\SO_3H\end{matrix}\right)$ aufgefasst werden kann	Kohlensaure und kaustische Alkalien bewirken in der wässerigen Lösung keine Veränderung	Durch Oxydation in Chinon verwandelt	kohlensauren und kaustischen Alkalien	Die wässerige Lösung des Eurekins reagirt neutral.
Bildet mit Mineralsäuren wasserlösliche Salze, dagegen nicht mit Essigsäure	Wird durch Natriumsulfit, kohlensaure und kaustische Alkalien in sehr leicht lösliche Salze übergeführt	Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure unter Gasentwicklung (CO_2) Chinon	kohlensauren und kaustischen Alkalien	—
Leicht löslich in verdünnter Salzsäure, jedoch nicht in verdünnter Schwefelsäure; leicht löslich in Essigsäure	Leicht löslich vermittelst Aetzalkalien	Gibt bei der Oxydation Chinon. Chlorkalksolution erzeugt Chinondichlordimid	Aetzlithion	Geht in salzsaurer Lösung beim Behandeln mit Natriumnitrit partiell in die Diazoverbindung des Paraphenylendiamins über.
—	Bei Gegenwart kaustischer Alkalien aus der wässerigen Lösung durch Aether nicht ausschüttelbar; wird jedoch nach dem Ansäuern aufgenommen	Wird durch Oxydationsmittel sehr leicht in Chinon übergeführt. Eine zweckmässige Oxydationsflüssigkeit erhält man durch Auflösen von 1 Th. conc. Schwefelsäure und 1 Th. Kaliumbichromat in 20 Th. Wasser	kohlensauren und kaustischen Alkalien	Das Chinon erkennt man an seinem stechenden Geruch, der besonders hervortritt, wenn man wässerige Chinonlösungen zum Kochen erhitzt.

Handelsname	Wissenschaftliche Bezeichnung	Constitutionsformel	Krystallform	Schmelzpunkt der Verbindung	Löslichkeitsverhältnisse
Metol	Sulfat des Methyl-p-amidophenols		Nadeln oder Prismen. — Die freie Base krystallisirt in langen Nadeln	Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. — Die freie Base schmilzt bei 87° C.	Leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. — Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser
Ortol	Sulfat des Methyl-o-amidophenols + Hydrochinon (Mischung)		Schwefelsaures Methyl-o-amidophenol krystallisirt in derben, rhombischen Tafeln oder Prismen	Schwefelsaures Methyl-o-amidophenol zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Die freie Base schmilzt bei 80° C. unter Zersetzung	Leicht löslich in Wasser, partiell löslich in Alkohol und Aether (Hydrochinon geht in Lösung)
Para-amidophenol	Chlorhydrat des 1·4-Amidophenols		Prismen. — Die freie Base krystallisirt in Blättchen	Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — Die freie Base schmilzt unter Zersetzung bei 184° C.	Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. — Die freie Base ist leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Aether

Verhalten gegen Säuren	Verhalten gegen Alkalien	Verhalten gegen Oxydationsmittel	Wird als Entwickler verwendet in Verbindung mit	Bemerkungen
—	Wässerige Lösungen des Metols, welche gleichzeitig einen grösseren Gehalt an schwefligsauren oder kohlensauren Salzen haben, enthalten das Metol in Form der freien Base	Liefert bei der Oxydation Chinon. Das Metol ist daher ein Phenolderivat und kein Kresolderivat, wie vielfach angenommen wird	kohlensauren Alkalien	Säuert man eine wässerige Lösung des Metols mit etwas verdünnter Schwefelsäure an und fügt Nitritlösung hinzu, so scheidet sich alsbald die Nitrosoverbindung des Metols $\left(C_6H_4{}^{OH}_{NCH_3NO}\right)$ in feinen verfilzten Nadeln ab. Aetherische Lösungen der Metolbase hinterlassen das Metol nach dem Abdunsten des Aethers in Form einer öligen Flüssigkeit, welche beim Stehen in langen rosettenförmigen Krystallen erstarrt.
—	—	Gibt bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine tief bordeauxrothe Färbung, aber auch Chinon	kohlensauren Alkalien	—
Wird durch conc. Salzsäure aus der wässerigen Lösung gefällt	Schweflige und kohlensaure Alkalien scheiden aus conc. Lösungen die freie Base ab; kaustische Alkalien scheiden ebenfalls die Base ab, lösen dieselbe aber auf weiteren Zusatz unter Phenolatbildung wieder auf	Oxydationsmittel erzeugen leicht Chinon. Auf Zusatz v. Chlorkalksolution zu einer mit etwas Salzsäure versetzten Paramidophenollösung entsteht zuerst eine violette Färbung; bei weiterem Zusatz scheiden sich gelbe Flocken von Chinonchlorimid ab	kohlensauren und kaustischen Alkalien	Säuert man eine mit Eis gekühlte Lösung von salzsaurem Paramidophenol mit etwas Salz- oder Schwefelsäure an und fügt Nitritlösung hinzu, bis der Geruch nach salpetriger Säure wahrnehmbar ist, so erhält man in der Lösung eine Diazoverbindung, welche mit Andresen's α-Naphtoldisulfosäure in ätzalkalischer Lösung einen ponceaurothen Farbstoff gibt.

Handelsname	Wissenschaftliche Bezeichnung	Constitutionsformel	Krystallform	Schmelzpunkt der Verbindung	Löslichkeitsverhältnisse
Paraphenylendiamin	Chlorhydrat des 1·4-Phenylendiamins		Trikline Tafeln. — Die freie Base krystallisirt aus Aether in Tafeln. Aus Wasser werden monokline Krystalle erhalten, die in der Flüssigkeit nach und nach in rhombische Blättchen übergehen	Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. — Die freie Base schmilzt bei 140° C.	Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. — Die freie Base ist leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger leicht in Wasser
Pyrogallol	1·2·3-Trioxybenzol		Farblose glänzende Nadeln	Schmilzt bei 135,5° C.	Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether
Triamidophenol	Chlorhydrat des 2·4·6-Triamidophenols		Nadeln	Zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen	Leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether

Verhalten gegen Säuren	Verhalten gegen Alkalien	Verhalten gegen Oxydationsmittel	Wird als Entwickler verwendet in Verbindung mit	Bemerkungen
Wird durch conc. Salzsäure aus der wässerigen Lösung gefällt	Ausschüttelbar mit Aether, auch aus ätzalkalischer Lösung	Gibt mit Oxydationsmitteln Chinon. Chlorkalklösung erzeugt in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung Chinondichlordiamid, welches sich in Form gelber Flocken abscheidet	kaustischen Alkalien	Die Diazoverbindung des Paraphenylendiamins gibt mit Andresen'scher α-Naphtoldisulfosäure einen rothvioletten Farbstoff (vergl. Paramidophenol). Die Nuance derartiger Farbstoffe beurtheilt man am besten in der Weise, dass man von der Farblösung etwas auf Filtrirpapier giesst und auf die benetzte Stelle verdünnte Essigsäure tropft.
—	Sulfithaltige Lösungen von Pyrogallol bräunen sich auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge. Pyrogallol ist ausschüttelbar durch Aether aus sulfithaltiger, jedoch nicht aus Pottasche enhaltender Lösung	Gibt mit Oxydationsmitteln kein Chinon	kohlensauren Alkalien und mit Ammoniak	Wird eine verdünnte Pyrogalluslösung mit einer conc. Lösung von Eisenvitriol (der durch längeres Lagern oberflächlich oxydirt ist) versetzt, so entsteht nach kurzer Einwirkung eine schöne blaue Färbung.
Conc. Salzsäure scheidet die Verbindung aus der wässerigen Lösung ab	Die sulfithaltige Lösung ist gelblich gefärbt. Durch Zusatz von Pottasche geht die Färbung ins Grüne; durch Zusatz von kaustischen Alkalien ins Braune über. Derartige Färbungen treten besonders deutlich hervor, wenn man Filtrirpapier mit der Lösung tränkt und der Luft aussetzt	1 Tropfen Eisenchloridlösung erzeugt in der verd. wässerigen Lösung eine tiefblaue Färbung. Kein Chinon bei der Oxydation	neutralen, schwefligsauren Alkalien	Die wässerige Lösung der Substanz reagirt sauer.

F. A. L. Hugo Wwe u. Sohn
BUCHBINDEREI
Pferdemarkt 48 Hamburg

EDER

PHOTOGRAPHIE

III. 1

5. Auflage

Lf
1/10